

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО»

Фізико-математичний факультет

Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

«На правах рукопису»
УДК 535.8, 53.082.52
53.082.56, 535.3

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ
(підпис) (ім'я, прізвище)

“ 12” 05.2021р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 104 – фізика та астрономія
освітньо – наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»
на тему Дослідження оптичних ефектів в дисперсному ZnS
отриманому методом СВЧ

Виконала студентка другого (магістерського) рівня вищої освіти, групи ОФ-91МН
(шифр групи)

Власова Єлизавета Юріївна
(ПІБ)

(підпис)

Науковий керівник канд. фіз.-мат. н., доц.

Печерська Катерина Юріївна
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Консультант Розділ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА РЕЗУЛЬТАТИ
ДОСЛІДЖЕНЬ

(назва розділу)

д.ф.-м.н., професор Бачеріков Ю.Ю.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Рецензент канд. ф.-м.н., Жук А.Г.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ПІБ)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з
праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент
(підпис)

Київ – 2021 року

АНОТАЦІЯ

ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТА ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-91мн

Власової Єлизавети Юрївни

На тему: «Дослідження оптичних ефектів в дисперсному ZnS отриманому методом СВС»

Науковий керівник кандидат фізико-математичних наук, доцент, Печерська Катерина Юрївна

Актуальність Надшвидкий розвиток сучасної мікроелектроніки, потребує постійного створення, нових матеріалів та композитних структур, для її вдосконалення. До того ж дуже важливо, щоб отримання таких матеріалів було занадто дорогим, щоб була можливість їх широкого застосування. Одним з найдоступніших методів отримання таких матеріалів є СВС -новий клас процесів гетерогенного горіння, який протікає без участі кисню. Як горюче в цих процесах на початку його розробки були метали Ti, Zr, Hf, Ta, а як окислювачі - не метали B, C, Si. Базується цей метод на основі поширення хвилі безкисневого горіння і за його допомогою можна отримати тугоплавкі, термостійкі та надтверді матеріали з порошків їх компонент. Основним призначенням процесу СВС є синтез речовин та матеріалів, зокрема сульфату цинку, що легований наночастинками металів (Mn, Cu), причому вже є можливість створювати ZnS:Mn, де Mn має магнітні властивості, що суттєво впливає і на інтенсивність пов'язаних з Mn смуг у спектрах фотолюмінесценції та у спектрах збудження. До, того ж такий матеріал при додатковому температурному відпалі повністю розчиняє у собі металічні кластери, що покращує його люмінесценцію, а значить збільшує можливості його практичного використання.

В даній роботі були досліджені оптоелектронні властивості ZnS, отриманого методом СВС, да додатково легований Mn та Cu, а також зміни цих властивостей та структурних особливостей внаслідок термічної (близько

800°С) обробки. Окрім того ж проведено аналіз і приведені пояснення, щодо того, що могло ці зміни спричинити.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри робота відповідає дослідницькому напрямку роботи кафедри ЗФ та ФТТ, а також співпраці з інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова

Об'єкт дослідження порошки ZnS, отримані методом саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу

Предмет дослідження оптичні і структурні особливості ZnS, при додатковому введенню в них домішок марганю та міді.

Мета роботи визначення впливу легуючих домішок на оптоелектронні та структурні властивості ZnS отриманого методом високотемпературного саморозповсюджуючогося(самопоширюючогося) синтезу.

Методи дослідження: Для характеристики оптичної якості та визначення оптичних властивостей використано методи дослідження спектрів фотолюмінісценції, поглинання, комбінаційного розсіювання, просторової індикатриси розсіювання, дослідження за допомогою ЕМ та ЕПР. Для визначення фотоіндукованих змін оптичного поглинання та показника заломлення використовувалась методика самовпливу лазерного випромінювання при неперервному (375/532/633/1310 нм) та імпульсному (355/532/1064 нм) нано- та пікосекундному лазерному збудженні на різних довжинах хвиль.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних: 91 сторінок МД, 26 ілюстрацій, 87 літературних найменувань.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: дослідити та проаналізувати літературу стосовно загальних властивостей люмінофору сульфиду цинку, а також розібратися в протіканні методу саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу для створення зразків ZnS отримати спектри люмінесценції, спектри ЕПР цих

зразків, отриманих при певних умовах, таких як високий тиск, та додавання домішок. Провести відпал зразків (близько 800°C) і дослідити вплив цього відпалу на структурні і люмінесцентні характеристики зразків.

Висновок: В результаті досліджень вдалося встановити зв'язок початкових умов СВС з оптичними властивостями отриманих зразків та продемонструвати результат введення в склад порошків ZnS певних домішок, різними способами і в різній пропорції. Також були запропоновані можливі пояснення змін в спектрі ФЛ та в ЕПРі внаслідок відпалів з точки зору утворення нових дефектів, та усунення тих, що були. Окрім того у роботі було продемонстровано, що варіації швидкості нагрівання матеріалу до температури відпалу призводить до немонотонної зміни спектрального положення і ширини напів висоті смуги фотолюмінесценції в сине-зеленій області спектру, а також концентрації парамагнітних центрів Mn^{2+} . Результати, отримані в даній роботі, показують, що люмінофори на основі сульфиду цинку, отримані методом саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу мають інтенсивну ФЛ, яку можна варіювати змінюючи умови синтезу і вводячи додаткові домішки, що робить такі матеріали перспективними для використання в електроніці.

Ключові слова: сульфід цинку, самопоширюваний високотемпературний синтез, спектри фотолюмінесценції, спектри ЕПР, дані рентгеноструктурного аналізу, домішки, центри випромінювання

Підпис керівника_____

SUMMARY

TO THE REPORT TO SCIENTIFIC AND RESEARCHING PRACTICE

STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-91MN

Vlasova Yelyzaveta

(FULL NAME)

On the topic Investigation of optical effects in dispersed ZnS obtained by SHS method

Scientific supervisor Ph.D. of Physico-mathematical Sciences., Associate professor Pecherska Kateryna

(scientific degree, academic status, position, FULL NAME)

Topicality The ultra-rapid development of modern microelectronics requires the constant creation of new materials and composite structures to improve it. In addition, it is very important that obtaining such materials is too expensive to be widely used. One of the most available methods of obtaining such materials is SHS - a new class of heterogeneous combustion processes, which takes place without the participation of oxygen. As a fuel in these processes at the beginning of its development were metals Ti, Zr, Hf, Ta, and as oxidants - not metals B, C, Si. This method is based on the propagation of the oxygen-free combustion wave and can be used to obtain refractory, heat-resistant and superhard materials from powders of their components. The main purpose of the SHS process is the synthesis of substances and materials, in particular zinc sulfate, doped with metal nanoparticles (Mn, Cu), and it is already possible to create ZnS: Mn, where Mn has magnetic properties, which significantly affects the intensity associated with Mn bands in the photoluminescence spectra and in the excitation spectra. In addition, such a material with additional temperature annealing completely dissolves the metal clusters, which improves its luminescence, and thus increases the possibilities of its practical use.

In this work, the optoelectronic properties of ZnS, obtained by the SHS method, and additionally doped with Mn and Cu, as well as changes in these properties and structural features due to thermal (about 8000s) processing were investigated. In addition, an analysis was made and explanations were given as to what could have caused these changes.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes cathedra the work corresponds to the research direction of the department of ZFFTT, as well as cooperation with the Institute of Semiconductor Physics. V.Ye. Lashkarev

Object of research ZnS powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis

Subject of research optical and structural features of ZnS, with additional introduction of manganese and copper impurities.

Purpose of work determination of the influence of alloying impurities on the optoelectronic and structural properties of ZnS obtained by the method of high-temperature self-propagating (self-propagating) synthesis.

Research methods To characterize the optical quality and determine the optical properties, methods of studying the spectra of photoluminescence, absorption, Raman scattering, spatial scattering indicator, research using EM and EPR were used. To determine the photoinduced changes in optical absorption and refractive index, we used the method of self-exposure of laser radiation at continuous (375/532/633/1310 nm) and pulsed (355/532/1064 nm) nano- and picosecond laser excitation at different wavelengths.

Information about the volume of the report, the number of illustrations, tables, applications and literary names in the list of used ones 91 pages of master's dissertation, 26 illustrations, 87 literary titles.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained
to investigate and analyze the literature on the general properties of zinc sulfide phosphor, as well as to understand the course of self-propagating high-

temperature synthesis to create ZnS samples to obtain luminescence spectra, EPR spectra of these samples obtained under certain conditions, such as high pressure and addition. Carry out annealing of samples (about 8000C) and investigate the effect of this annealing on the structural and luminescent characteristics of the samples.

Conclusion As a result of research, it was possible to establish the connection between the initial SHS conditions and the optical properties of the obtained samples and to demonstrate the result of the introduction of certain impurities into ZnS powders, in different ways and in different proportions. Possible explanations of changes in the PL spectrum and in the EPR due to annealing in terms of the formation of new defects and elimination of existing ones were also suggested. In addition, it was shown that variations in the heating rate of the material to the annealing temperature leads to a nonmonotonic change in the spectral position and width at half the height of the photoluminescence band in the blue-green region of the spectrum and the concentration of Mn²⁺ + paramagnetic centers. that zinc sulfide-based phosphors obtained by self-propagating high-temperature synthesis have an intense PL, which can be varied by changing the synthesis conditions and introducing additional impurities, which makes such materials promising for use in electronics.

Keyword list composite media, ZnSMn- ZnSCu nanoparticles, polymer matrix, nonlinear optical response, photoinduced refractive index variation.

Signature of the head _____

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”
Фізико-математичний факультет

Інститут/факультет фізико-математичний
(повна назва)
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла
(повна назва)
Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою
програмою «Комп’ютерне моделювання фізичних процесів»
Спеціальність 104 – фізика та астрономія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ЗФ та ФТТ

Віталій КОТОВСЬКИЙ
(підпис) (ім’я, прізвище)

01.09.2020 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Власової Єлизавети Юрївни
(прізвище, ім’я, по батькові)

1. Тема дисертації Дослідження оптичних ефектів в дисперсному ZnS
отриманому методом СВЧ
науковий керівник дисертації кан фіз.-мат. н., доцент., Печерська Катерина
Юрївна

(прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затвердженні наказом по університету від « 26 » травня 2021р. № 901С

2. Строк подання студентом дисертації 14 травня 2021 р.

3. Об’єкт дослідження порошки ZnS, отримані методом
саморозповзюджуючогося високотемпературного синтезу

4. Предмет дослідження оптичні і структурні особливості ZnS, при
додатковому введенню в них домішок марганцю та міді.

5. Перелік завдань, які необхідно розробити дослідити та проаналізувати
літературу стосовно загальних властивостей люмінофору сульфїду цинку;

розібратися в протіканні методу саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу для створення нових матеріалів; виготовити зразки; отримати спектри люмінесценції, спектри ЕПР зразків ZnS, отриманих при певних умовах, таких як високому тиску, та додавання домішок; провести відпал зразків і дослідити вплив цього відпалу на структурні і люмінесцентні характеристики зразків; провести аналіз одержаних результатів.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу У роботі присутні 26 ілюстрацій.

7. Орієнтований перелік публікацій

1) Тези на тему «Нові композитні матеріали створені методом самопоширюючогося високотемпературного синтезу» до I Міжнародної науково-практичної конференції «НАУКА.ІННОВАЦІЇ.ЯКІСТЬ» – м. Бердянськ, БДПУ, 17-18 грудня 2020 року.

2) Тези на тему «Особливості сульфідів цинку, та можливості його застосування в електроніці» Печерська К.Ю. Власова Є.Ю., I Міжнародна конференція з перспективних досліджень у науці та освіті, – м. Барселона, Іспанія, прийнята до друку

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	Бачеріков Ю.Ю., д. фіз-мат. н., проф.	28.10.2019 р.	01.03.2021 р.

9. Дата видачі завдання

12 «жовтня» 2019 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської	Примітка
-------	---	--------------------------------------	----------

		дисертації	
1	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці	12.10.2019 р.	Виконано
2	Ознайомлення з місцем роботи	12.10.2019 р.	Виконано
3	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	12.10.2019 р. – 20.04.2021 р.	Виконано
4	Пошук і добір фактичних матеріалів, їх групування	10.12.2019 р. - 20.04.2021 р.	Виконано
5	Наукові дослідження за темою МД	15.10.2019 р. - 08.12.2020 р.	Виконано
6	Аналіз отриманих результатів	10.01.2020 р. – 3.03.2021 р.	Виконано
7	Підготовка розділів МД на основі отриманих даних по темі МД	10.01.2021 р. – 30.04.2021 р.	Виконано
8	Підготовка звіту з МД та оформлення презентацій до захисту	15.04.2021 р. – 30.04.2021 р.	Виконано
9	Надання роботи на перевірку керівнику МД	30.04.2021 р.	Виконано
10	Отримання відгуку від керівника МД	3.05.2021 р.	Виконано
11	Перевірка МД на плагиат	05.05.2021 р.	Виконано
12	Формування плану публікацій по темі МД або документів по впровадженню (лист з підприємства або подання проекту впровадження в «КПІ ім. Ігоря Сікорського»)	30.04.2021 р.	Виконано
13	Подання МД на рецензію	3.05.2021 р.	Виконано
14	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	14.05.2021 р.	Виконано
15	Попередній захист МД	12.05.2021 р.	Виконано
16	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	13.05.2021 р.	Виконано
17	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру загальної фізики та ФТТ	17.05.2021 р.	Виконано
18	Відправка анотації МД на сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	17.05.2021 р.	Виконано
19	Остаточний захист МД	20.05.2021 р.	Виконано

20	Відправка матеріалів МД у бібліотеку «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та сайт кафедри загальної фізики та ФТТ	14.05.2021 р.	Виконано
----	--	---------------	----------

Студент

(підпис)

Є.Ю. Власова

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

К.Ю. Печерська

(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Актуальність теми: Актуальність данної теми обумовлена тим, що надшвидкий розвиток сучасної мікроелектроніки, потребує постійного створення, нових матеріалів та композитних структур, для її вдосконалення. До того ж дуже важливо, щоб отримання таких матеріалів було не надто дорогим, щоб була можливість їх широкого застосування. Одним з найдоступніших методів отримання таких матеріалів є саморозповсюджуючийся високотемпературний синтез (СВС) -новий клас процесів гетерогенного горіння, який протікає без участі кисню. У той самий час сульфід цинку, отриманий за допомогою СВС представляє значний інтерес для досліджень, тому, що отримані таким методом люмінофорні порошки можна широко використовувати у мікроелектроніці.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами кафедри робота відповідає дослідницькому напрямку роботи кафедри ЗФ та ФТТ, а також співпраці з інститутом фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова

3. Об'єкт дослідження порошки ZnS , отримані методом саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу

4. Предмет дослідження оптичні і структурні особливості ZnS , при додатковому введенні в них домішок марганцю та міді.

Мета роботи визначення впливу легуючих домішок на оптоелектронні та структурні властивості ZnS отриманого методом високотемпературного саморозповсюджуючогося(самопоширюючогося) синтезу.

Методи дослідження: Для характеристизації оптичної якості та визначення оптичних властивостей використано методи дослідження спектрів фотолюмінісценції, поглинання, комбінаційного розсіювання, просторової індикатрисы розсіювання, дослідження за допомогою ЕМ та

ЕПР. Для визначення фотоіндукованих змін оптичного поглинання та показника заломлення використовувалась методика самовпливу лазерного випромінювання при неперервному (375/532/633/1310 нм) та імпульсному (355/532/1064 нм) нано- та пікосекундному лазерному збудженні на різних довжинах хвиль.

Задачі дослідження:

1. Дослідження методу саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу для створення нових матеріалів.
2. Виготовління зразки.
3. Отримання спектри люмінесценції, спектри ЕПР зразків ZnS отриманих при певних умовах, таких як високий тиск, та додавання домішок;
4. Проведення відпалу зразків і дослідження впливу цього відпалу на структурні і люмінесцентні характеристики зразків;
5. провести аналіз одержаних результатів.

Наукова новизна одержаних результатів: вперше проведено дослідження структурних і люмінесцентних властивостей сульфїду цинку, отриманого методом саморозповсюджуючогося синтезу, в залежності від додавання до нього, ще в процесі виготовлення домішок (Mn,Cu)

Практичне значення одержаних результатів: за рахунок визначення залежності властивостей вихідного сульфїду цинку від протікання процесу саморозповсюджуючогося високотемпературного синтезу, стає можливим варьувати його оптичні і електронні характеристики

Апробація результатів дисертації:

1. Тези на тему «Нові композитні матеріали створені методом самопоширюючогося високотемпературного синтезу» до I Міжнародної науково-практичної конференції «НАУКА.ІННОВАЦІЇ.ЯКІСТЬ» – м. Бердянськ, БДПУ, 17-18 грудня 2020 року.

2. Тези на тему «Особливості сульфїду цинку, та можливості його застосування в електроніці» Печерська К.Ю. Власова Є.Ю., I Міжнародна

конференція з перспективних досліджень у науці та освіті , – м. Барселона,
Іспанія, прийнята до друку

Ключові слова: сульфід цинку, самопоширюваний
високотемпературний синтез, спектри фотолюмінесценції, спектри ЕПР,
дані рентгеноструктурного аналізу, домішки, центри випромінювання

В роботі наведено: використаної літератури - 87, сторінок - 91, рисунків -
26.

Підпис керівника _____

ABSTRACT

Actuality of theme The relevance of these topics is due to the fact that the ultra-rapid development of modern microelectronics requires constant creation, new materials and composite structures to improve it. In addition, it is very important that obtaining such materials is not too expensive to be widely used. One of the most available methods of obtaining such materials is self-propagating high-temperature synthesis (SHS), a new class of heterogeneous combustion processes that takes place without the participation of oxygen. At the same time, zinc sulfide obtained by SHS is of considerable interest for research, because the phosphor powders obtained by this method can be widely used in microelectronics.

Relationship of work with scientific programs, plans, themes the work corresponds to the research direction of the department of ZFFTT, as well as cooperation with the Institute of Semiconductor Physics. V.Ye. Lashkarev

Object of research ZnS powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis

Subject of research optical and structural features of ZnS, with additional introduction of manganese and copper impurities.

Purpose of work determination of the influence of alloying impurities on the optoelectronic and structural properties of ZnS obtained by the method of high-temperature self-propagating (self-propagating) synthesis.

Research methods To characterize the optical quality and determine the optical properties, methods of studying the spectra of photoluminescence, absorption, Raman scattering, spatial scattering indicator, research using EM and EPR were used. To determine the photoinduced changes in optical absorption and refractive index, we used the method of self-exposure of laser radiation at

continuous (375/532/633/1310 nm) and pulsed (355/532/1064 nm) nano- and picosecond laser excitation at different wavelengths.

Tasks of research:

1. Research of the method of self-propagating high-temperature synthesis to create new materials. 2. Making samples. 3. Obtaining luminescence spectra, EPR spectra of ZnS samples obtained under certain conditions, such as high pressure, and the addition of impurities; 4. Carrying out annealing of samples and research of influence of this annealing on structural and luminescent characteristics of samples; 5. to analyze the obtained results.

Scientific novelty of the results for the first time the study of structural and luminescent properties of zinc sulfide obtained by the method of self-propagating synthesis, depending on the addition to it, in the process of manufacturing impurities (Mn, Cu)

The practical significance of the results by determining the dependence of the properties of the original zinc sulfide on the process of self-propagating high-temperature synthesis, it becomes possible to vary its optical and electronic characteristics

Approbation of the results of the dissertation

1. Abstracts on the topic «New composite materials created by the method of self-propagating high-temperature synthesis» to the I International scientific-practical conference "SCIENCE. INNOVATION. QUALITY" - Berdyansk, BSPU, December 17-18, 2020.

2. Abstracts on the topic «Peculiarities of zinc sulfide, and the possibility of its application in electronics» Pecherska K.Yu. Vlasova E.Yu., 1st International Conference on Advanced Research in Science and Education (ARSE), – Barcelona, Spain, accepted for printing

Keywords zinc sulfide, self-propagating high-temperature synthesis, photoluminescence spectra, EPR spectra, X-ray diffraction data, impurities, radiation centers.

The article contains: used literature - 87, pages - 91, pictures - 26.

Зміст

Вступ.....	13
РОЗДІЛ 1 ЛЮМІНОФОРИ ZNS, ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ	15
1.1 Фізичні параметри ZnS	15
1.2 Люмінесцентні характеристики ZnS, отриманого методом СВС	21
1.3 Випромінювальна рекомбінація в ZnS (Загальні уявлення)	22
1.4 Екситони в ZnS	25
1.4.1 Екситонні спектри полікристалів ZnS, отриманих методом СВС	33
1.4.2 Люмінесценція в ZnS, яка обумовлена власними дефектами.....	36
ВИСНОВКИ ДО 1 РОЗДІЛУ	45
РОЗДІЛ 2 МЕТОД СВС.....	46
2.1 Загальний опис методу СВС.....	46
2.2 Механізм реагування система ZnS при атмосферному тиску.....	50
2.3 Механізм реагування системи ZnS при підвищеному тиску	53
ВИСНОВКИ ДО 2 РОЗДІЛУ	56
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	57
3.1 Методики дослідження	57
3.1.1 Зразки, що досліджувалися, та результати досліджень.....	59
3.1.2 Характеристики ZnS:Mn, виготовлених методом СВС.....	61
3.1.3 Характеристики ZnS:Cu, виготовлених методом СВС.....	65
ВИСНОВКИ ДО 3 РОЗДІЛУ	78
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	79
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	82

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

НЛО – нелінійна оптика

СВС – саморозповсюджуючийся високотемпературний синтез

НК – нанокристал

МК – мікрокристал

ФЛ – фотолюмінесценція

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

НЧ – наночастинки

ДР – дифракційне розсіяння

РЛ – рентгенолюмінесценція

СА – самоактивація

ЕМ – електронний мікроскоп

РДА – рентгенівський дифракційний аналіз

Вступ

Сучасний розвиток оптоелектроніки і техніки змушує створювати нові та удосконалювати вже існуючі джерела та приймачі видимого випромінювання. Тому в останні роки суттєво зростає інтерес до традиційних люмінесцентних матеріалів A^2B^6 , бо їм притаманний ряд цінних властивостей; висока фоточутливість, велика ймовірність випромінювальної рекомбінації та велика ширина забороненої зони. Наявність прямих енергетичних зон дає можливість отримання ефективного лазерного та люмінесцентного випромінювання вказаних сполук. Відповідно, постійно проводяться дослідні роботи по вивченню властивостей таких сполук та удосконаленню технології їх синтезу.

Особливе місце серед напівпровідників A^2B^6 займає ZnS . Цей матеріал вже тривалий час є домінуючим при виготовленні люмінофорів завдяки його високій випромінювальній здатності та достатньо великій ширині забороненої зони. Все це робить ZnS перспективним для використання в оптоелектронних приладах.

Легований різними домішками ZnS , здатний випромінювати у широкій області спектру, наприклад легування ZnS домішками міді використовують для отримання синьо-зеленого світла, а легування марганцем – для одержання помаранчового. Але, як і більшості сполук A^2B^6 сульфїду цинку властива наявність у ньому великої кількості дефектів. Це у свою чергу може призводити до його швидкої деградації, до труднощів одержання Р- типу, одержання в надчистому вигляді.

Проте основі, фундаментальні властивості ZnS на сьогодні вивчені досить добре. Це дозволяє більш достовірно інтерпретувати дані отримані при дослідженні впливу технологічних особливостей одержання ZnS , та подальших технологічних обробок цього матеріалу. Тому сам ZnS можна використовувати у якості модельного матеріалу при вивченні цілого ряду

фізичних процесів, що протікають у твердому тілі, у тому числі в процесі його синтезу.

Тому актуальне дослідження можливості застосування енергозберігаючого та екологічно чистого методу СВС для синтезу ZnS, вивчення механізмів фізико-хімічного реагування, виявлення ефективних механізмів управління синтезом та, як слідство, властивостями отриманих матеріалів. Окрім того важливо, що за допомогою СВС можливо отримати, порошки ZnS різної дисперсності(з частинками мікро-, мезо-, нано-розмірів).

До того ж можливі подальші дослідження, зокрема, можливості створення м'яких матеріалів, на основі полімерів, або олій, в яких занурені мікро- або наночастинки ZnS з заданими оптоелектронними властивостями. Особливістю цих речовин є здатність легко змінювати форму в залежності від температурних флуктуацій та механічної напруги. Одним з найперспективніших шляхів вдосконалення таких дисперсійних середовищ є створення нанокомпозитів на їхній основі. В результаті поєднання функціональних властивостей нанорозмірних підсистем з корисними властивостями м'яких матриць вдається суттєво підвищити оптичні та НЛО характеристики матеріалів або отримати нові унікальні властивості.

РОЗДІЛ 1 ЛЮМІНОФОРИ ZNS, ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ

1.1 Фізичні параметри ZnS

Стехіометричний склад сульфїду цинку складає 67.06 мол.% Zn та 32.94 мол.% S. В природі існують дві поліморфні модифікації ZnS з кубічною (с – сфалерит) та гексагональною (г – вюрцит) структурами. У натуральних кристалах ZnS переважають форми $\{110\}$, $\{111\}$, $\{1\ 11\}$, $\{100\}$ та $\{311\}$ [1].

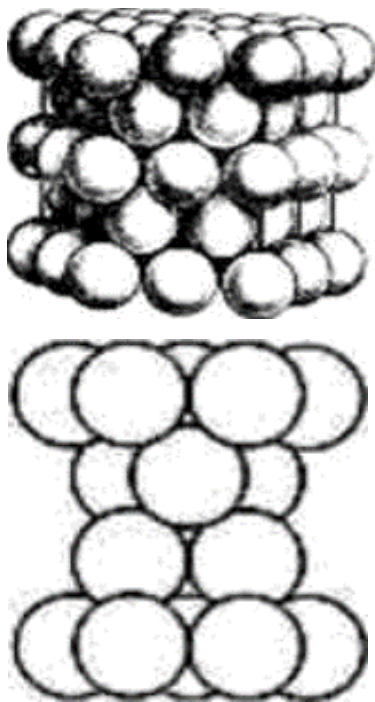


Рисунок 1.1– Сфалетна структура ZnS

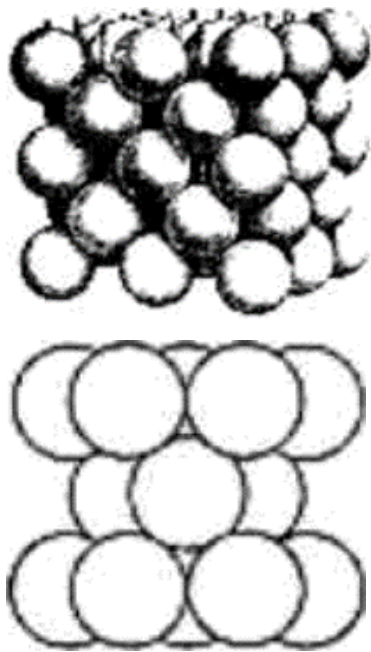


Рисунок 1.2– Вюрцитна структура ZnS

Щільність розташування атомів у ZnS залежить від домішкового складу та досконалості кристалів. Показник заломлення монокристалів сфалериту ZnS для різних довжин хвиль становить 2,488 (440 нм); 2,414 (500 нм); 2,369 (589 нм); 2,340 (671 нм); 2,280 (1400 нм); вюрциту – 2,378_{||} 2,396_⊥ (589 нм) або 2,350_{||} 2,330_⊥ (671 нм) [2, 3].

Якщо описувати структури ZnS на основі уявлень про щільне пакування атомів, то кубічна модифікація може бути представлена трьохшаровою (Рисунок 1.1), а гексагональна – двошаровою (Рисунок 1.2) послідовностями. Відповідно до періоду повторень шарів використовується символіка 3С для кубічного та 2Н для гексагональної ґраток. Різниця в енергіях гексагонального та кубічного пакування мала, та вона взагалі була б рівною нулю, якщо враховувати енергію взаємодії лише між сусідніми шарами. Тому обидві модифікації мають дуже близькі внутрішні енергії та їх вільні енергії теж близькі [4].

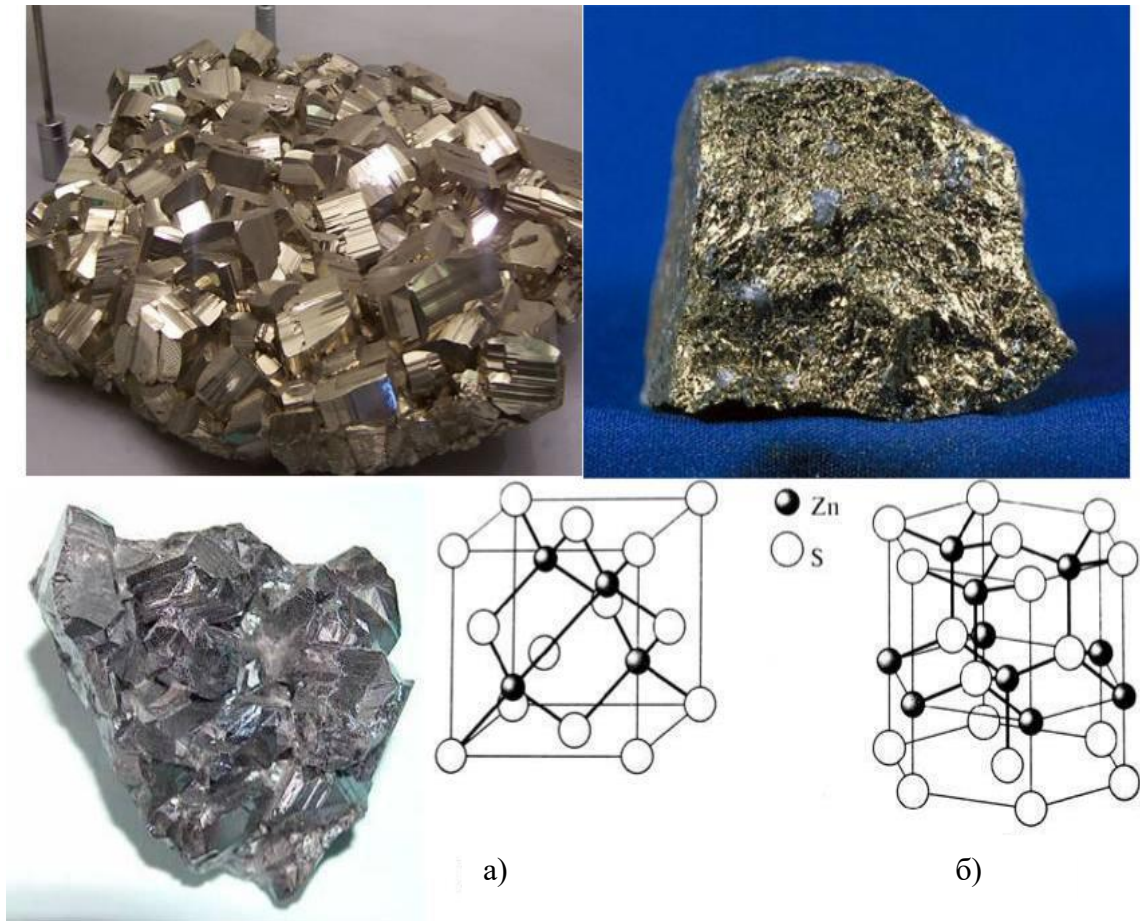


Рисунок 1.3 – Поліморфні модифікації сульфїду цинку а) –сфалерит, б)- вюрцит

Низькотемпературна модифікація 3С- ZnS стабільна при температурі меншій, ніж 1070 К [5], має просторову групу $F43m$ та відноситься до кубічної сингонії, в якій атоми цинку розташовані по вузлам гранецентрованої кубічної ґратки, а атоми сірки утворюють подібну ґратку (Рисунок1.3). Кожний атом сірки має в оточенні чотири атома цинку, і координаційне число атомів цинку теж дорівнює чотирьом. В напрямку $[111]$ кристалічні пластини утворюють пари шарів Zn та S, тому відповідна вісь $[111]$ є полярною для сфалериту [6,7, 3].

Високотемпературна модифікація 2Н-ZnS стабільна у всій високотемпературній області його існування (1345-2093 К) [8], має просторову групу $P6_{3}mc$. Атоми сірки у вюрциті займають положення, які

відповідають гексагональному щільному пакуванню (рисунок 1.4), координаційне число атомів цинку та сірки зберігається рівним чотирьом.

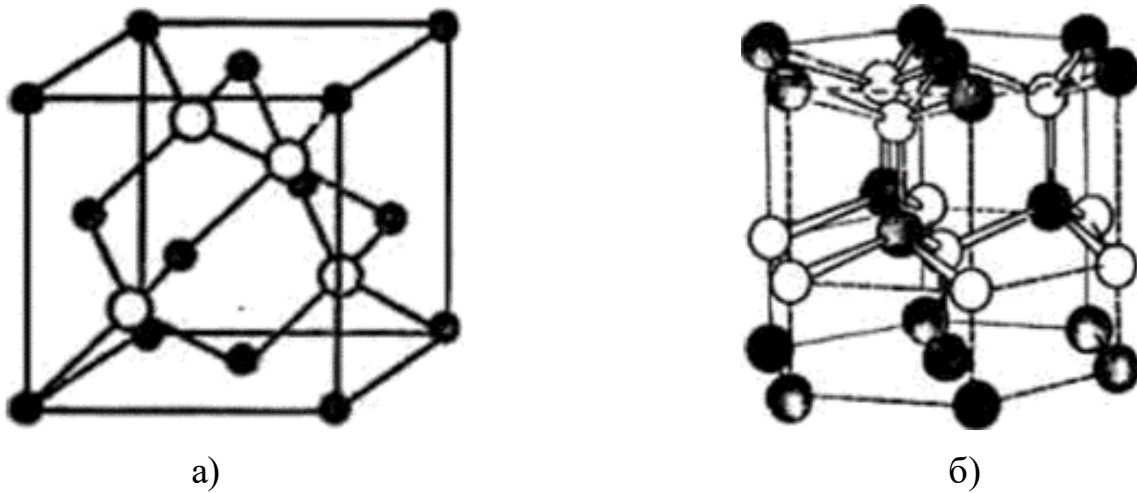


Рисунок 1.4 – Кристалічні ґратки ZnS: а) сфалериту (просторова група F 4 3m), б) – вюрциту (просторова група P6mc)

Серед суттєвих структурних особливостей ZnS потрібно зазначити і неспівпадіння центрів катіонної та аніонної підрешіток, що призводить до появи поляризації в кристалах. У цьому випадку (F43m) структура має октупольний електричний момент елементарної комірки ZnS, що обумовлює п'єзоелектричні властивості кристала. Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу, які перетинаються під кутом 109,5°. У випадку (механічно) вільного кристалу ця трьохмірна (3D) полярна структура електрично повністю скомпенсована. Згідно [9, 3], п'єзомодулі ZnS (C/m²): $e_{15} = -0.118$, $e_{31} = -0.238$, $e_{33} = -0.265$.

В кристалах кубічної модифікації F43m полярні напрямки відповідають осям третього порядку, а «пірокоефіцієнт» визначається за формулою:

$$\gamma_{111}^* = 2\sqrt{3}d_{14}\alpha(4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1} \quad (1.1)$$

Друга, вюрцитна модифікація ZnS має крім октупольного моменту, ще й дипольний момент (1D), що обумовлює піроелектричні властивості. Для вюрцита (ZnS) пірокоефіцієнт $\gamma = 4 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2 \text{ K}^{-1}$. [3] .

За характером хімічного зв'язку ZnS відноситься до сполук зі змішаним іонно-ковалентним зв'язком. Оцінка долі зв'язку в роботі [10], дає для ZnS значення $\sim 30\%$, хоч автори [11] висловлювали думку про значно більший процентний склад іонного зв'язку. В роботі [12], на основі порівняння величин продольних та поперечних оптичних фононів, отримане значення для частки іонного зв'язку для ZnS $\sim 40\%$. Більшість авторів схильні вважати, що в сульфіді цинку переважає ковалентний зв'язок [9, 11].

Електронна конфігурація в основному стані для елементів сполуки може бути записана так: $3d^{10}4s^2$ для Zn та $3s^2p^4$ для S. Іонна модель утворення зв'язку передбачує перехід двох 4s електронів цинку на 3p орбіту сірки, що приводить до стійких конфігурацій d^{10} та s^2p^6 . Але в дійсності ще має місце обмінна взаємодія, яка зумовлює гомеополярну складову зв'язку. Гомеополярний зв'язок досягається шляхом sp^3 гібридизації, тобто замість трьох P – та одної S – орбіталі виникає чотири еквівалентних sp^3 – орбіталі, хвильові функції яких є лінійною комбінацією S – та P-функцій. Напрямки чотирьох гібридних sp^3 - функцій утворюють тетраедричні кути по 109.5° [9].

На рисунку 1.4 показано, яким чином структура вюрцита з симетрією $F43m$ та з компенсованим октупольним моментом (Рисунок 1.4, а) перетворюється у піроелектричну структуру сфалериту з симетрією бшт. в якій крім октупольного моменту додатково з'являється і дипольний момент (Рисунок 1.4, б). Поліморфні структури $6mm$ та $F43m$ в кристалі ZnS настільки близькі енергетично, що здатні трансформуватися одна в другу та чередуватися у вигляді двійників у одному і тому самому кристалі [13].

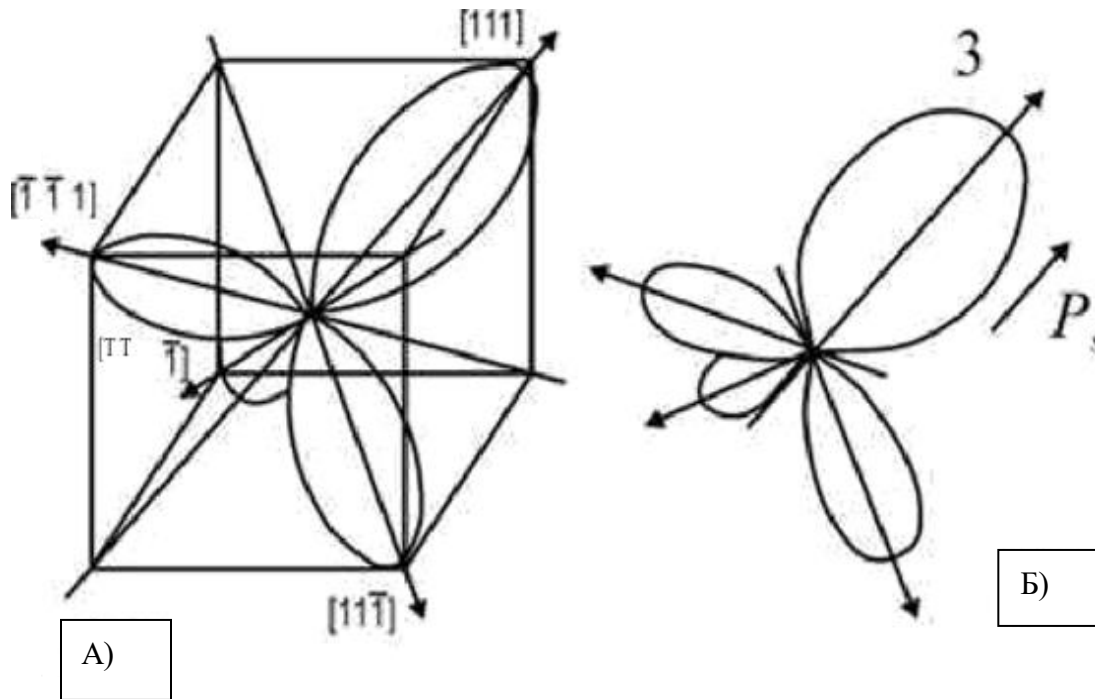


Рисунок 1.5– Схема октупольного електричного моменту

Спрощене уявлення октупольного електричного моменту у п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії та його зміна при частковому обмеженні механічних деформацій зображені на Рисунок 1.5.

А) – електричний момент повністю скомпенсований по чотирьом просторовим діагоналям кубічної нецентросиметричної елементарної комірки, так що при однорідній зовнішній дії (наприклад, температурі) сумарна полярність не змінюється;

Б) – в октуполі, в наслідок спеціального часткового обмеження деформацій, одно із полярно-нейтральних напрямів перетворюється у особливий полярний напрям з дипольною компонентою. У відповідності з принципом Кюри, кристал перетворюється у “штучний піроелектрик”.

1.2 Люмінесцентні характеристики ZnS, отриманого методом CBC

Дослідження люмінесцентних властивостей цинк-сульфідних люмінофорів велись вже тривалий час і накопичена велика кількість пояснень його основних властивостей. Сульфід цинку достатньо складний об'єкт досліджень, що пов'язано з різними методами синтезу зразків, які зумовлюють особливості кристалічної структури, утворення структурних дефектів та широкий спектр точкових дефектів. Як наслідок цього, близькі за своєю природою процеси в ZnS пояснюються різними авторами по-різному. Тому до даного часу не створено фізичної моделі, яка здатна у повному обсязі пояснити вплив різних типів точкових дефектів, що присутні у сульфіді цинку, на його люмінесцентні характеристики. В першу чергу, це стосується залежності оптичних властивостей від концентрації та типу дефектів, їх кількісного співвідношення тощо [3].

Метод CBC дає можливість отримувати як монолітний полікристалічний [14], так і дрібнодисперсний [15] матеріал. У зв'язку з цим, вважаємо доцільним проводити порівняльний аналіз нових даних по люмінесценції ZnS, якому притаманні специфічні особливості, що зумовлені методом отримання, з даними, які отримані на зразках синтезованих класичними методами. Такий аналіз дозволить не тільки виявити нові аспекти застосування ZnS, але більш глибоко розібратися у процесах, які пов'язані з випромінюванням у ZnS.

Перш ніж перейти до вивчення особливостей випромінювальної рекомбінації у ЛЛС—CBC, розглянемо основні моделі та уявлення, які сформовані до даного часу стосовно його люмінесцентних властивостей [3].

1.3 Випромінювальна рекомбінація в ZnS (Загальні уявлення)

Добре відомо, що при введенні у широкозонні сполуки A^2B^6 , до яких відноситься ZnS, деяких металевих домішок (історично названих активаторами), або одних, або разом з іншими домішками (названих спів-активаторами), приводить до появи смуг люмінесценції, характерних для даного активатора. Також відомо, що введення в дію одних тільки співактиваторних домішок викликає появу характерних «самоактивованих» смуг люмінесценції. Враховуючи велику частку ковалентного зв'язку, в ZnS активаторами можуть бути різні домішки, включаючи як аніони, так і катіони.

Крегер та Хеллінгман [16] вперше запропонували пояснення можливої ролі активаторів та співактиваторів у сполуках A^2B^6 на основі механізму компенсації заряду. Таким же чином, активаторні домішки Cu, Ag та Au, які заміщають Zn, Cd та Hg, або P, As та Sb, які заміщають S, Se та Te, виступають у з'єднаннях A^2B^6 в ролі акцепторів. Аналогічно, співактиватори (Cl, Br та I в аніонних вузлах або Al, Ga та In в катіонних вузлах) проявляють донорні властивості. Ці донорні та акцепторні дефекти можуть приводити до появи в забороненій зоні локальних рівнів поблизу краю зони провідності та валентної зони, відповідно [3].

Слід зазначити, що при введенні одних і тих же домішок у ZnS, міняючи тільки їх черговість введення або швидкість нагрівання при термовідпаленні можна управляти їх люмінесцентними характеристиками. Черговість введення домішок, при отриманні люмінофора $ZnS:(Cu; Cl; In)$, що виконують роль активатора або співактиватора в ZnS (див. Рисунок 1.6,а), відіграє визначальну роль у формуванні спектральних характеристик отриманого матеріалу. При отриманні люмінофора $ZnS:(CuCl, Ga)$ методом термолегування черговість введення домішок, що

виконують роль активатора або співактиватора люмінесценції ZnS (див. Рисунок 1.6, а), дозволяє змінювати положення основного максимуму випромінювання в діапазоні від 515 – 550 нм [17, 18].

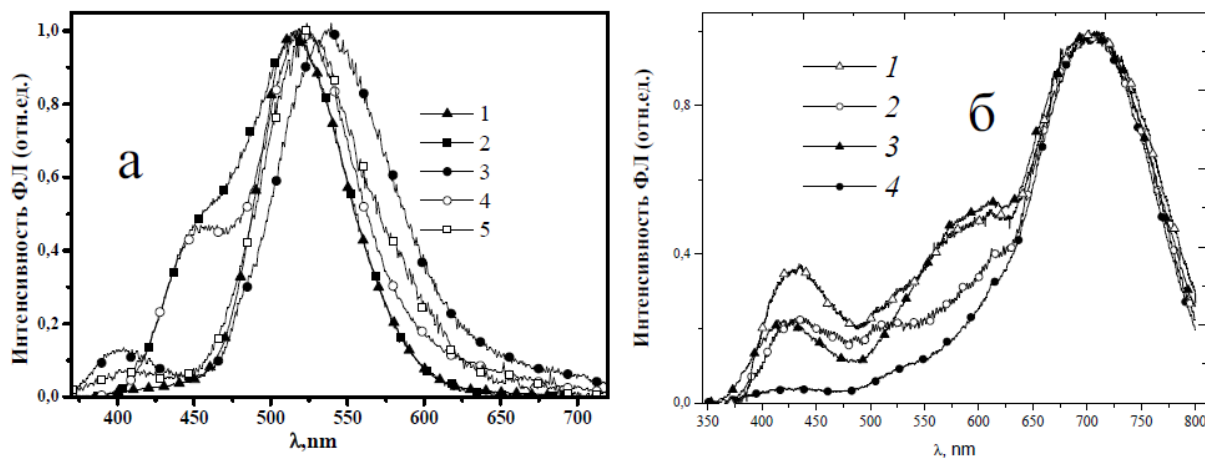


Рисунок 1.6 – а) Спектри ФЛ порошкоподібного ZnS після його відпалу при 800°C: 1 – вихідний ZnS; 2 – після однократного відпалу у присутності CuCl; 3 – після відпалу в присутності металевого Ga зразка, відпаленого раніше в присутності CuCl, 4 – після одноразового відпалу у присутності металевого Ga, 5 – після відпалу в присутності СвС/ зразка, відпаленого раніше у присутності металевого Ga. б) Спектри ФЛ порошкоподібного ZnS після його відпалу при 800°C: 1 – однократного відпалу у присутності CuCl та Zn одночасно; 2 – через 6 місяців після першого відпалу (однократного відпалу у присутності CuCl та Zn одночасно), при зберіганні в умовах вільного доступу атмосфери; 3 – після двократного відпалу у присутності CuCl та Zn одночасно (другий відпал - без додавання легуючої домішки); 4 – через 6 місяців зберігання після двократного відпалу у присутності CuCl та Zn одночасно, при зберіганні в умовах вільного доступу атмосфери [3].

Завдяки цим властивостям, ZnS вже тривалий час виступає в якості матеріалу, що найчастіше використовується для отримання люмінофорів, які випромінюють у різних областях видимого діапазону.

Отримання ZnS методом CBC, дозволяє використовувати практично всі відомі способи управління його люмінесцентними характеристиками, а деякі з них можливо реалізувати безпосередньо в процесі самого синтезу змінюючи тільки його режими. Люмінесцентні характеристики кристалофосфорів залежать не тільки від набору та будови центрів випромінювальної рекомбінації, а й від центрів гасіння та захоплення носіїв заряду. У загальному випадку ці центри – складні утворення, які можуть включати в себе іони та атоми домішок, власні дефекти решітки, а також найближчі іони основи кристалічної решітки, які збурені активатором [19,20,21].

Серед рекомбінаційних механізмів ФЛ через глибокі локальні центри, одним з найбільш поширених для даного типу кристалофосфорів є механізм Шена–Клазенса [22]. У цій моделі вважається, що випромінювання обумовлене рекомбінацією вільного електрона з діркою, локалізованою на рівні активатора, що знаходиться в забороненій зоні поблизу стелі валентної зони. Поширення набула також модель центру випромінювальної рекомбінації, в якій випромінювання обумовлене рекомбінацією вільної дірки з локалізованим на рівні активатора електроном. Рівень активатора при цьому розташовується в забороненій зоні кристалофосфору поблизу дна зони провідності. Ця модель має назву моделі Ламбе–Кліка [23]. Ця модель випромінювальних переходів в люмінофорах л-типу при звичайних рівнях легування малоімовірна. На додаток до цих двох моделей слід зупинитися на моделі, запропонованій Тренером і Вільямсом. Вона базується на тому, що активатор і співактиватор в кристалі знаходяться по сусідству. Утворення таких донорно–акцепторних систем викликає перекриття хвильових функцій станів донора та акцептора, що приводить до випромінювальних електронних переходів з рівня донора на рівень акцептора [3].

Дефект, відповідальний за появу в спектрах ZnS смуги самоактивованого випромінювання, утворюється при введенні в кристал

багатьох домішок–співактиваторів. Положення максимуму цієї смуги випромінювання в гексагональному ZnS, змінюється від 451 – 463 нм при кімнатній температурі та від 456 – 471 нм при 80 К. Загальновизнаною моделлю центру, який відповідає за таке випромінювання, є модель асоційованих дефектів Тренера та Вільямса [24]. Вони припустили, що цей люмінесцентний центр є асоціацію двічі іонізованої вакансії цинку (V_{Zn}^{2-}) та іонізованого домішкового донора (Cl^+_S , Al^+_S тощо), які знаходяться у сусідніх вузлах решітки. Вважається, що такий комплекс, який позначається $(V_{Zn} - Cl^+_S)^-$ або $(V_{Zn} - Al^+_S)^-$ і має негативний ефективний заряд, поводить себе як компенсований одноразово іонізований акцептор, який зумовлює появу у забороненій зоні заповнений електроном рівень поблизу валентної зони [3].

1.4 Екситони в ZnS

Дослідження електронного збудження, здатного поширюватися в кристалах без перенесення заряду, тобто екситонів, дозволяють виявити цілий ряд складних особливостей, як кристалічної структури, так і інших властивостей матеріалу, що вивчається. У першу чергу, це стосується будови енергетичних зон, структури локальних збуджених станів електронів в кристалах, що містять вакансії, домішкові центри або статичні дефекти решітки. Крім того, питання пов'язані з перенесенням енергії екситонами, дозволяють досліджувати поверхневі стани, діелектричну проникність матеріалу, його нелінійну поляризованість у екситонній області спектра

тощо. Тому в даному параграфі будуть розглянуті особливості поведінки екситонів у ZnS, у тому числі, отриманому методом СВС [3].

Край зони провідності в ZnS визначається S – та Р – орбіталями цинку. Зона провідності представлена Γ_1 [7,8] станами та є не виродженою. Валентна зона утворена S – орбіталями сірки. Верхній стаи валентної зони у випадку сфалериту розщеплюється спін–орбітальною взаємодією в чотирикратно вироджений, стан Γ_8 та двократно вироджений стан Γ_7 . У випадку вюрциту стан Γ_8 додатково розщеплюється на двохкратно вироджені стани Γ_9 та Γ_7 за рахунок збурення валентної зони кристалічним полем. За рахунок часткового змішування хвильових функцій додатково розщеплених станів Γ_9 та Γ_7 з нижнім станом Γ_7 змінюється ширина забороненої зони для вюрциту. У більшості випадків реальні кристали ZnS є сумішшю вюрциту та сфалериту [24], тому спектри крайового випромінювання складні.

В структурі сфалериту дефекти пакування можна розглядати як порушення трьохшарової послідовності в межах декількох площин пакування та заміни її в області дефекту на двошарову гексагональну. Тобто поруч з трьохшаровими елементами ABC, характерними для кубічної модифікації, при наявності дефекту пакування можна виділити гексагональні двошарові елементи AB, наприклад, ABCABABC. Внесок гексагональних шарів в загальне число шарів визначає ступінь гексагональності кубічної структури, яку характеризують процентом гексагональності. Треба зазначити, що при оптичному збудженні екситонної люмінесценції коли $h\nu < E_g$, спектр в основному формується у приповерхневому шарі [3].

Таким чином, кристали ZnS за рахунок методу синтезу та впливу поверхні проявляють шарувату анізотропію, без з'ясування впливу якої на оптичні спектри не можливий їх детальний аналіз.

Для аналізу екситонних спектрів з урахуванням анізотропії зручно використовувати модель шаруватого кристалу, який характеризується

параметром анізотропії $\gamma = (\mu_{\perp} \varepsilon_{\perp}) / (\mu_z \varepsilon_z)$, де $\mu_{\perp}, \varepsilon_{\perp}$ та μ_z, ε_z — компоненти тензора ефективної маси носіїв (або екситонів) та діелектричної проникності в площині шару (індекс \perp) та вздовж C -вісі (індекс z), відповідно. У випадку $\gamma = 1$ маємо випадок ізотропного кристалу, а при $\gamma = 0$ випадок крайньої анізотропії — двомірний кристал [3].

У [25] було запропоновано вибір хвильових функцій екситонів, які природньо враховують симетрію шаруватих кристалів і дають більш низькі значення енергії, ніж в роботах та співпадають з числовими розрахунками виконаними в роботах [26,27] аж до $\gamma = 0,01$.

Знайдемо хвильові функції та енергії екситонів, які природньо враховують симетрію шаруватих кристалів, а потім дослідимо їх вплив на утворення екситонно-домішкових комплексів та процеси фотоіонізації.

Рівняння Шредінгера для внутрішнього руху екситону у анізотропному шаруватому кристалі в наближенні ефективної маси має вид [25]

$$\left(\frac{h^2}{2\mu_{\perp}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{h^2}{2\mu_{\perp}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{h^2}{2\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{e^2}{\sqrt{\varepsilon_{\perp} x^2 + \varepsilon_{\perp} y^2 + \varepsilon_z z^2}} + E \right) \Psi_{(x,y,z)} = 0. \quad (1.2)$$

Перепишемо дане рівняння у безрозмірних координатах

$$\xi = x / a_0, \eta = y / a_0, \zeta = (\varepsilon_{\perp} / \varepsilon_z)^{1/2} z / a_0$$

$$a_0 = (\varepsilon_{\perp} / \varepsilon_z)^{1/2} h^2 / \mu_{\perp} e^2, \text{ тоді отримуємо}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \gamma \cdot \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{2}{(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^{1/2}} + E \right) \Psi_{(\xi,\eta,\zeta)} = 0. \quad (1.3)$$

в якому енергія E вимірюється в одиницях $E_0 = \mu_{\perp} e^4 / (\varepsilon_{\perp} \varepsilon_z h^2)$,

параметр анізотропії $\gamma = (\mu_{\perp} \varepsilon_{\perp}) / (\mu_z \varepsilon_z)$.

При рівняння $\gamma \neq 1$ (1.3) не має розв'язків, які можна було би звести до відомих спеціальних функцій. Тому запровадимо варіаційну процедуру, яка дозволяє обґрунтувати вибір пробних функцій. Будемо шукати [26] пробну функцію в класі функцій, які залежать від змінних

$$\tau_x = \tau \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \tau_y = \tau \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \tau_z = \tau \cos \vartheta = \zeta B^{1/2} \cos \vartheta, \quad \tau = (\xi^2 + \eta^2 + B\zeta^2)^{1/2}$$

Тоді рівняння (1.2) приймає вигляд:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \frac{\partial^2}{\partial \tau_y^2} + \frac{\gamma}{1-\delta^2} \frac{\partial^2}{\partial \tau_z^2} + \frac{2}{\tau(1-\delta^2 \cos^2 \vartheta)^{1/2}} + E \right) \Psi_{(\tau)} = 0. \quad (1.4)$$

де, $\delta^2 = 1 - 1/B$ – новий варіаційний параметр.

Зупинимось на класифікації станів для рівняння (1.3). При у знімається характерне для кулонівського ізотропного центру виродження по квантовому числу l . Оскільки гамільтоніан (1.2) комутує із z -компонентою оператора кутового моменту та оператором парності, то його власні функції характеризуються магнітним квантовим числом $m_z = m$ та парністю P , тобто, не будуть змішуватись стани з різними проєкціями кутового моменту та парності. Тому m є хорошим квантовим числом і власні функції оператора (1.2) можна кваліфікувати по m та P , при цьому без врахування спіну екситону стани з $m = 0$ однократно, а з станами $m \neq 0$ – двократно вироджені для $+m$ та $-m$ [3].

Таким чином з урахуванням зазначеного вище пробні функції рівняння (1.3) беремо у вигляді:

$$\Psi_{nlm} \langle \tau \rangle = R_{nl} (Z_{lm} \langle \delta \rangle, \tau) Y_{lm} \langle \vartheta, \varphi \rangle \quad (1.5)$$

Вираз (1.4) відрізняється від відомого розв'язку рівняння Шредінгера для водню лише тим, що «ефективний» заряд $Z_{lm} \langle \delta \rangle$ залежить від l , m та варіаційного параметра δ , Функції (1.4) для різних l та m будуть ортогональними за рахунок кутової частини, а для різних n при однакових l та m – за рахунок радіальної частини, тобто:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{nlm}^* \langle \tau \rangle | \Psi_{n'l'm'} \langle \tau \rangle \rangle &= \langle R_{nl}^* (Z_{lm} \langle \delta \rangle, \tau) | R_{n'l'} (Z_{l'm'} \langle \delta \rangle, \tau) \rangle \cdot \langle Y_{lm}^* \langle \vartheta, \varphi \rangle | Y_{l'm'} \langle \vartheta, \varphi \rangle \rangle = \\ &= \langle R_{nl}^* (Z_{lm} \langle \delta \rangle, \tau) | R_{n'l'} \langle \delta \rangle, \tau \rangle \cdot \delta_{ll'} \delta_{mm'} = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

Тому ми можемо розглядати параметри δ , що входить в рівняння (1.3) як варіаційний, але однаковий для всіх n , при фіксованих l та m . Тоді для функціонала енергії отримуємо:

$$\begin{aligned} \Phi_{nlm} &= \frac{\int \Psi_{nlm}^* \left(\frac{\partial^2}{\partial \tau_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tau_y^2} + \frac{\gamma}{1-\delta^2} \frac{\partial^2}{\partial \tau_z^2} + \frac{2}{\tau(1-\delta^2 \cos^2 \vartheta)} \right) \Psi_{nlm} d\bar{\tau}}{\int \Psi_{nlm}^* \Psi_{nlm} d\bar{\tau}} = \\ &= \frac{A_{lm} \langle \delta \rangle \int R_{nl}^* \left(R_{nl}'' + \frac{2}{\tau} R_{nl}' - \frac{l(l+1)}{\tau^2} R_{nl} + \frac{2Z_{lm} \langle \delta \rangle}{\tau} R_{nl} \right) \tau^2 d\tau}{\int |R_{nl}|^2 \tau^2 d\tau} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Де штрих означає диференціювання по τ , а

$$A_{lm} = \frac{\int \Psi_{nlm}^* \left(\frac{\partial^2}{\partial \tau_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial \tau_y^2} + \frac{\gamma}{1-\delta^2} \frac{\partial^2}{\partial \tau_z^2} \right) \Psi_{nlm} \tau^2 d\tau d\Omega}{\int R_{nl}^* \left(R_{nl}'' + \frac{2}{\tau} R_{nl}' - \frac{l(l+1)}{\tau^2} R_{nl} \right) \tau^2 d\tau} \quad (1.7)$$

$$Z_{lm} \langle \delta \rangle = B_{lm} \langle \delta \rangle / A_{lm} \langle \delta \rangle \quad (1.8)$$

$$B_{lm}(\delta) = \int Y_{lm}^* \frac{1}{(1-\delta^2 \cos^2 \vartheta)^{1/2}} Y_{lm} d\Omega \quad (1.9)$$

З виразу (1.6) видно, що експериментальні значення енергії в вибраному класі функцій визначаються за формулою[26]:

$$E_{nlm} = A_{nlm}(\delta) \frac{Z_{lm}^2(\delta)}{n^2} = -\frac{B_{lm}^2(\delta)}{A_{lm}(\delta)} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.10)$$

Де варіаційний параметр δ знаходимо з умови

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} = \frac{\partial}{\partial \delta} \left[\frac{B_{lm}^2(\delta)}{A_{lm}(\delta)} \right] = 0$$

Аналітичні вирази для та легко можуть бути обраховані. Приведемо їх вирази для перших трьох станів:

$$\begin{aligned} A_{00}(\delta) &= \frac{2+\gamma/(1-\delta^2)}{3}, & B_{00}(\delta) &= I_1(\delta), \\ A_{10}(\delta) &= \frac{2+3\gamma/(1-\delta^2)}{5}, & B_{10}(\delta) &= \frac{3}{2} \left[\frac{1}{\delta^2} I_1(\delta) - I_2(\delta) \right], \\ A_{1\mp 1}(\delta) &= \frac{4+\gamma/(1-\delta^2)}{5}, & B_{1\mp 1}(\delta) &= \frac{3}{2} \left[\left(1 - \frac{1}{\delta^2} \right) I_1(\delta) - \frac{1}{2} I_2(\delta) \right] \end{aligned}$$

де

$$I_2(\delta) = \frac{(1-\delta^2)^{1/2}}{\delta^2}, \quad I_2(\delta) = \begin{cases} \frac{\arcsin \delta}{\delta}, & \delta > 0 \\ \frac{\arcsin |\delta|}{|\delta|}, & \delta < 0 \end{cases}. \quad (1.11)$$

Значення варіаційного параметра δ для s та p – станів приведено на рисунку 1.7 Для d – станів залежність $\delta(\gamma)$ практично співпадає з відповідною залежністю для s-станів. Таким чином, навіть при $\gamma \neq 1$ для фіксованих l та m отримаємо подібні наближені розв'язки, що і для водневого центру[29]

Оскільки $Z_{lm}(\delta)$ залежить від l та m , то знімається виродження по l та частково по m , але $E_{nl-m} = E_{nlm}$. Наприклад, для першого збудженого стану послідовність рівнів для $\gamma < 1$ буде наступною:

$$E_{21\pm} > E_{200} > E_{210} \quad (1.12)$$

А для $\gamma > 1$ – оберненою.

Формули (1.5) та (1.9) дозволяють визначити власні функції та розрахувати власні значення для вільного стану екситону в шаруватому та анізотропному кристалі (рисунок 1.8)

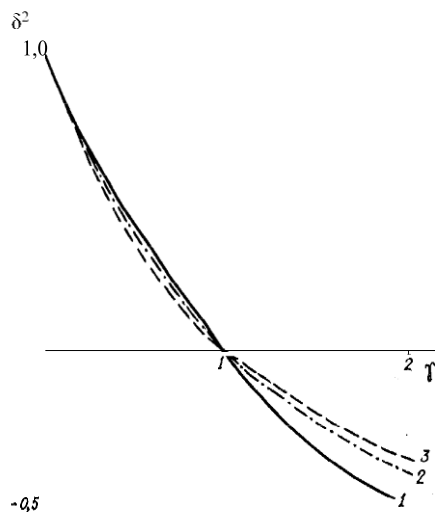


Рисунок 1.7 – Залежність варіаційного параметру δ від параметра анізотропії γ : 1 – s- та d-, 2 – P_0 -, 3 – P_{\pm} -стани, відповідно [26]

Якщо покласти $A_{lm}(\delta) = 1$ або $B_{lm}(\delta) = 1$, то отримані результати співпадають з результатами авторів роботи [30] та [31], відповідно, але отримані нами результати дають менші значення енергії а тому кращі наближення, ніж у зазначених роботах.

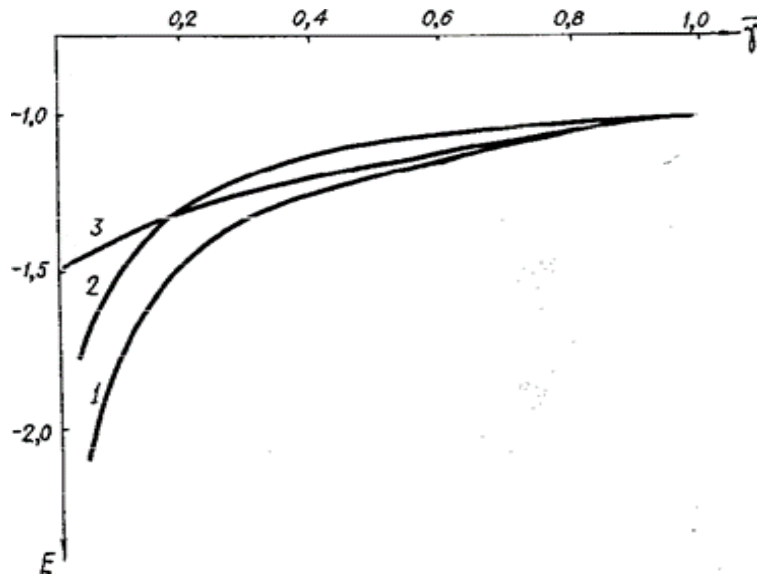


Рисунок 1.8— Графіки залежності енергії основного стану екситона від параметра анізотропії γ —крива 1 згідно з даними [26] та результатам робіт авторів [30] та [31] - криві 2 та 3, відповідно

Для $1s$ — (рисунок 1.8) $2p_0$ —, $2p_{\pm 1}$ —, $3d_0$ —, $3d_{\pm 1}$ —, $3d_{\pm 2}$ — (рисунок 1.7) станів розрахунки, проведені в [26], з точністю до 0,1% співпадають з числовими розрахунками з використанням 18 варіаційних параметрів [27] ($\epsilon_{\perp} = \epsilon_z$) та 42 варіаційних параметрів [27] ($\mu_{\perp} = \mu_z$) при $\gamma > 0.01$ та добре узгоджується з вказаними розрахунками для вищих збуджених станів при γ навіть у випадку сильної анізотропії [32] при $\gamma \Rightarrow 0$ ($\delta \Rightarrow 1$) похибка не перевершує 8% в порівнянні з точними значеннями для двомірної моделі.

Таким чином, знайдені значення для енергій та хвильових функцій у [26] дають хороші наближення до дійсних хвильових функцій енергій екситонів в шаруватих та одноосних напівпровідниках [3].

Аналітичні вирази для хвильових функцій дають можливість знайти правила відбору та інтенсивності поглинання світла екситонами. Згідно з [31] ймовірність прямого дозволеного переходу пропорційна $|\Psi_{nlm}\langle 0 \rangle|^2$, тому інтенсивність ліній буде змінюватись за законом n^3 . У випадку прямого

забороненого переходу ймовірність переходу буде пропорційна а інтенсивність ліній задовольняти умові $(n^2-1)/n^5$.

Отримані в [26] значення для усіх значень параметра анізотропії $\gamma \neq 1$ дають значення енергій для основного стану (рисунок 1.5, крива 1) та збуджених станів $2P_{\pm}$ та $2P_0$ (рисунок 1.6 крива 1) менші значення у порівнянні з даними робіт [30] (криві 2 та 3 на рисунок 1.5 та 1.6 відповідно). Оскільки умова виконується для більшості шаруватих та одноосних кристалів, то в них і спостерігаються знайдені залежності [3].

1.4.1 Екситоні спектри полікристалів ZnS, отриманих методом CBC

Наявність дефектів пакування приводить до деформації ґратки та додаткового розщеплення і спектрального зсуву екситонних смуг, які зумовлені обмінною взаємодією електронів в основних зонах. Одночасна зміна ширини забороненої зони при наявності дефектів пакування зумовлює зсув екситонного спектру сфалериту в короткохвильову область, а вюрциту — в довгохвильову область. Точкові дефекти та домішки збільшують напівширину екситонних смуг через наявність локальних деформацій в ґратці та флуктуацій складу. Все сказане ускладнює спостереження та ідентифікацію екситонних спектрів в ZnS–CBC, які є сумішшю вюрциту та сфалериту.

При імпульсному збудженні ($T = 77K$), коли утворюється лише гексагональна модифікація (з додатком 7 мас. % NH_4Cl), в спектрах короткотривалих компонент на краю смуги випромінювання чітко

проявляються два максимуми при 321 та 325 нм (Рисунок 1.7), але при $T = 90$ К вони вже зникають [3].

Відмітимо, що на монокристалах 2H-ZnS були зафіксовані вільний екситон (320.7 нм), а на відповідних окислених монокристалах серія смуг для зв'язаних екситонів [34], захоплених на ізольованому O_s центрі (321.0 нм), далеких $O_s - O_s$ парах $j = 10$ (321.4 нм) та $j = 4$ (322.3 нм) та близькій парі $j = 1$ (323.9 нм).

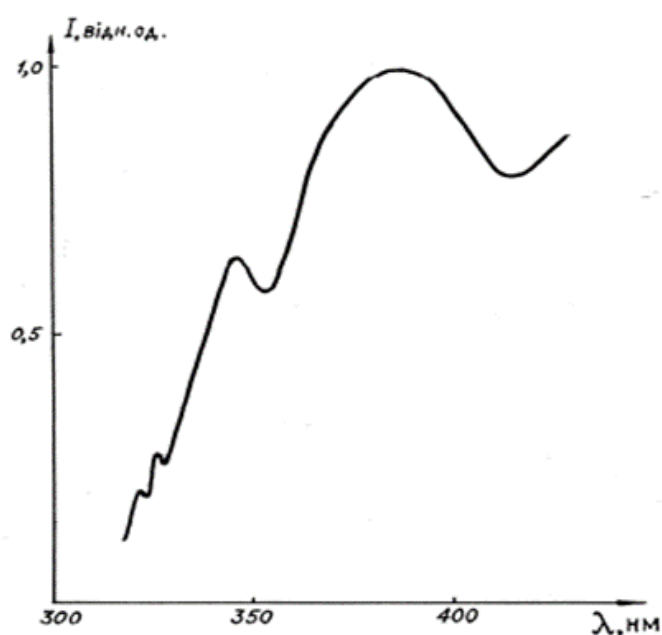


Рисунок 1.9 – Спектр короткотривалих компонент ФЛ синтезованих зразків ZnS з додатком 7 мас % NH_4Cl при імпульсному збудженні лампою ДКСШ-120 ($T=77\text{K}$) [33, 34]

Пояснити отримані результати можна в рамках моделі релаксованих та нерелаксованих станів. Як відомо в напівпровідникових сполуках A^2B^6 автолокалізація екситонів не спостерігається [36], так само як і в нелегованому ZnS. Але при введенні в ZnS кисню утворюються домішкові центри O_s . Кисень, який заміщає сірку в вузлах ґратки ZnS буде ізоелектронною домішкою, бо електронна структура остова домішкового атома, його електронної оболонки та ізовалентність однакові з відповідними

величинами для структури заміщеної сірки. Такі домішки дають мінімальні збурення ґратки, тому позбутися їх важко. Кристали ZnS мають суттєву долю іонного зв'язку в ґратці тому проявляють риси, характерні для лужногалоїдних кристалів. В результаті чого утворюються кисневі пастками двох груп збуджених станів: нерелаксовані A_j^{HP} та релаксовані стани A_j^P , які розділені активаційним бар'єром Δ . Тому в кристалах ZnS–O нерелаксовані та релаксовані на одній і тій самій домішці збудження можуть бути співставлені з вільними та автолокалізованими екситонами, які спостерігаються на лужногалоїдних кристалах [36]. Оскільки в кристалах ZnS–O вільний екситон став нестабільним, то відповідні йому смуги не спостерігали [3].

В [36] експериментально показано, що на ізоелектронних центрах можливе захоплення екситонів, коли різниця електровід'ємностей домішки та основного атому більша критичної, яка для сполук A^2B^6 має значення 0.4 еВ. Оскільки електровід'ємність сірки та кисню відповідно 2.5 еВ та 3.5 еВ, то ця умова виконана і екситони можуть захоплюватись на ці домішки. Утворений центр O_S буде захоплювати електрон з ґратки матриці, утворюючи ізоелектронний акцептор, який за рахунок кулонівських сил притягне дірку екситона і утворить зв'язаний на ізоелектронній домішці екситон [3].

Крім того, можливе захоплення екситонів не лише на ізольованих домішках O_S але і на парах атомів $O_S - O_S$, які відіграють суттєву роль при концентрації кисню більшій, ніж 0.3 мол.%. В синтезованих кристалах концентрація кисню складає 0.2–0.6 мол.%, тому зафіксовані максимуми на 321 та 325 нм можна віднести до випромінювання ЕДК, локалізованих на далеких та близьких $O_S - O_S$ парах [33, 34].

1.4.2 Люмінесценція в ZnS, яка обумовлена власними дефектами

Найбільш характерні власні дефекти в ZnS, це позитивно заряджена (\dot{V}_S) та нейтральна (V_S^*) вакансії сірки і від'ємне двохкратно заряджена (V_{Zn}'') та однократно заряджена (V_{Zn}') вакансії цинку. Процеси випромінювання та поглинання на цих дефектах пов'язані з перезарядкою центрів при його обміні електроном або діркою з відповідної зони. В силу того, що доля іонності в ZnS досить велика, то перезарядка центру пов'язана з сильною релаксацією ґратки та втратами Стокса на утворення полярону, енергія якого складає величину ~ 0.3 еВ [37, 38].

Вакансії сірки утворюють донорні центри. Дефект V_S відповідає за смугу поглинання 430 нм та смугу випромінювання 850 нм, а дефект V_S^* відповідає за більш довгохвильові смуги: поглинання 540 нм та випромінювання—1170 нм. Акцепторні центри дають вакансії цинку. Двозарядні вакансії цинку Кд, є переважаючим дефектом у сульфіді цинку і проявляються в процесах поглинання, люмінесценції та фотопровідності. Цей центр відповідний за поглинання при 370 нм та випромінювання при 560 нм. Для всіх цих центрів стоксові втрати відповідають енергії двох поляронів. Рівні, які зв'язані з дефектом К, відповідають за поглинання в області 370 нм та випромінювання в області 460 нм, а стоксові втрати для цього центру дорівнюють енергії одного полярону [3].

Сульфід цинку завжди має кисень в результаті дії атмосфери, здатності його до окислення, а також необхідності компенсації спотворень, які вносяться власними дефектами структури та домішками, що сприяє неконтрольованому входженню кисню в ґратку ZnS. Основними формами присутності кисню в ZnS є твердий розчин ZnS—O та виділення ZnO—S. При розчиненні кисню в ZnS утворюється твердий розчин аніонного заміщення, який характеризується середньою величиною 1–2 мол.% [3].

Розчинність кисню приводить до зменшення кристалічної ґратки ZnS, тому що ефективний радіус кисню менший, ніж у сірки. Як з'ясовано, ґратки сфалериту та вюрциту принципово по різному реагують на зміну концентрації кисню:

- для вюрциту при легуванні киснем зменшується кількість дефектів пакування і тому він сприяє утворенню ЗС – послідовностей;
- для сфалериту розчинність кисню полегшує утворення двошарових послідовностей, тобто дефектів пакування, що зумовлює перехід його у вюрцит. Зауважимо, що твердий розчин $\text{ZnS}-\text{O}_\text{s}$ утворюється лише при надлишку цинку, бо тоді існують дефекти V_{Zn} , та Zn_i , які компенсують локальні спотворення ґратки поблизу ізоелектронних центрів O_s [3].

При кімнатній температурі випромінювання ZnS в області 350–470 нм, досить рідко реалізується. Тим не менш, спектри ФЛ люмінофорів, отриманих в результаті проведення почергового легування ZnS галієм і CuCl, містять смугу з $\lambda_{\text{max}} \sim 405$ нм (Рисунок 1.8, б) та при аналогічному легуванні індієм і CuCl смугу з $\lambda_{\text{max}} \sim 413$ нм (Рисунок 1.8, а), інтенсивності яких за порядком величини однакові з інтенсивністю активованого випромінювання. Це також стосується і ZnS, отриманого методом СВС та легovanого Mn.

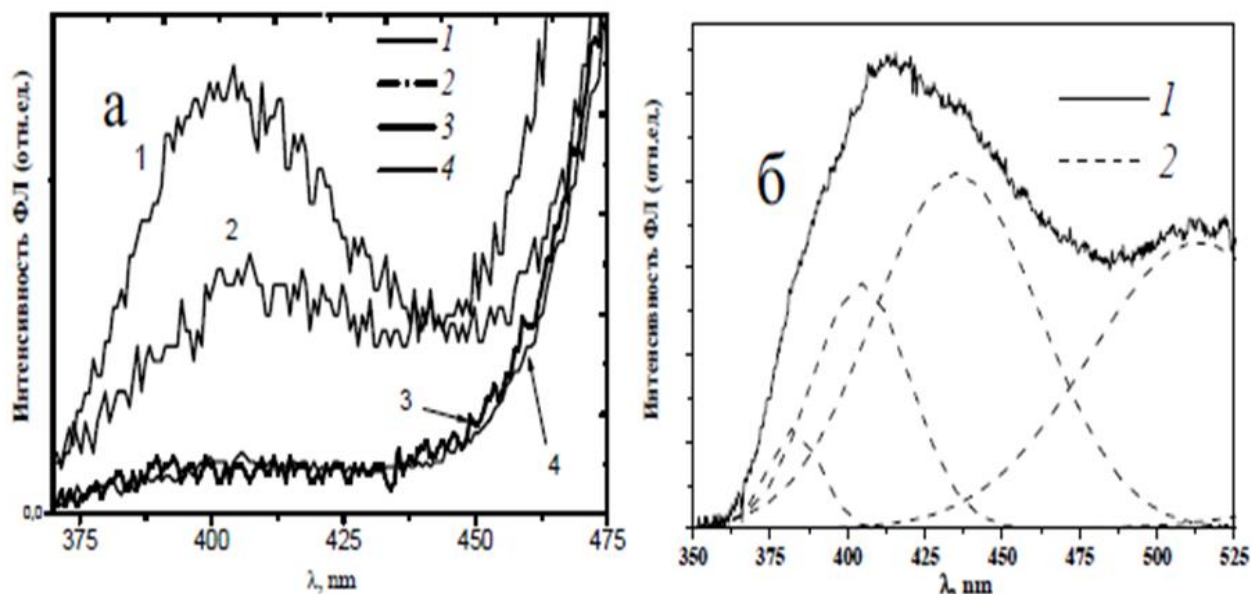


Рисунок 1.10 – Спектри ФЛ порошкоподібного ZnS після його відпалу при 800°C: а) 1 – спочатку з CuCl, а потім з In; 2 – спочатку з In, а потім з CuCl; 3 – однократного у присутності Ga та CuCl одночасно; 4 – після двократного відпалу у присутності Ga та CuCl одночасно (другий відпал – без додаткового введення легуючих матеріалів в шихту). б) 1 – крива 1, Рисунок 1.6, а, 2 – індивідуальні смуги, отримані після розкладання смуги ФЛ з $\lambda_{\max} \sim 413$ нм на складові [39]

Характерний вигляд смуг ФЛ, що лежать в області 370–440 нм, ZnS легованого різними домішками представлений на рисунку 1.8

Смуга з $\lambda_{\max} \sim 435$ нм, ймовірно, обумовлена присутністю кисню в ZnS [39], як і смуга $\lambda_{\max} \sim 405$ нм. Крім того, дана смуга також може бути обумовлена присутністю Cl [40]. В роботі [40] було показано, що смуга світіння, характерна для ZnS(Cl) з $\lambda_{\max} \sim 470$ нм є неелементарною і складається зі смуг з $\lambda_{\max} = 496, 466, 426$ та 405 нм. Згідно [41], $\lambda_{\max} = 496$ нм пов'язана з центром – асоціатив (V_{Zn}Cl_s), $\lambda_{\max} = 466$ нм – з Zn_i, $\lambda_{\max} = 405$ нм – з V_s. Тут слід зазначити, що в чистому ZnS у разі зміни його стехіометрії відбувається зміна типу самоактивованого світіння ZnS: від 445–400 нм при

надлишку Zn, до $\lambda_{\max} \sim 365$ нм для стехіометричного складу і 505–510 нм при надлишку сірки, яке пояснюється перезарядженням кисневих комплексів, що беруть участь у самоактивованому світінні [3].

Смуга ФЛ з $\lambda_{\max} \sim 383$ нм може бути пов'язана з V_S . Однак згідно [43], ультрафіолетові смуги в області $\sim 390 - 400$ нм, обумовлені центрами, до складу яких входять однозарядні вакансії сірки, при введенні хлору, йоду, галію, які заміщають сірку в решітці ZnS, негайно зникають. Присутність у спектрі ультрафіолетової смуги, якщо припустити, що вона також пов'язана з однозарядними вакансіями сірки, можливо, викликане введенням двох типів співактиваторів, одновалентного аніона Cl^- та тривалентних катіонів Ga^{3+} та In^{3+} , що призводить до компенсації ними один одного. У цьому випадку кількість V_S може виявитися достатньою для реалізації ефективного випромінювання ультрафіолетової смуги, зумовленої наявністю V_S . Або, можливо, утворюється новий випромінювальний центр, до складу якого входить хлор, подібний центру – асоціат $(V_{Zn}Cl_S)'$, тим більше, що домішка хлору в ZnS формує ряд дрібних рівнів з глибиною залягання близькою до V_S [3].

Як з'ясовано, при імпульсному рентгенівському збудженні короткотривалі смуги 345 нм та 395 нм найбільш ймовірно можуть бути пов'язані з люмінесценцією далеких кисневих пар O_S-O_S та самоактивованою люмінесценцією. Додаткове підтвердження приведеної інтерпретації природи смуг 345 та 395 нм отримані при вивченні спектрів ФЛ та її збудження. Смуга 345 нм збуджується лише в області міжзонних переходів ($\lambda_{36} < 320$ нм). Смуга ж 395 нм має максимум збудження в області 345 нм. Аналогічне відомо для монокристалів ZnS, де люмінесценція далеких O_S-O_S пар теж збуджується лише міжзонними переходами [35], а смуга самоактивованої люмінесценції через ґратку твердого розчину ZnS–O при $\lambda = 344$ нм.

Зауважимо, що у спектрів ФЛ ZnS–CBC смуги можуть бути значно ширші, а положення їх максимумів може розходитись з даними інших

авторів, які проводили дослідження на монокристалах ZnS, бо ZnS–CBC є сумішшю різних модифікацій (фактично шаруватий кристал, утворений 3С та 2Н фазами) [3].

Для пояснення особливостей, які можуть виникати в спектрах домішкових центрів синтезованих зразків, розглянемо просту модель мілкового домішкового центру у кристалі стаї якого можна описати в рамках методу ефективної маси. Нехай центр буде донором (результати для акцептора отримуються заміною $m_e \Rightarrow m_h$). Тоді коефіцієнт поглинання на такому центрі визначається виразом

$$\alpha_{(h\omega)} = \frac{4\pi^2 \alpha_0 h\omega}{n_{(\omega)}} \left| \langle \phi_0 | \phi_k \rangle \right|^2 \rho_{(E)} \quad (1.13)$$

де матричний елемент координати беремо на хвильових функціях початкового стану (при низьких температурах це основний стан) та кінцевого стану – це хвильова функція неперервного спектру, $\alpha_0=1/137$ – стала тонкої структури, $\rho_{(E)}$ – густина станів. Для випадку ізотропного кристалу максимум коефіцієнта поглинання світла знаходиться при $\Omega = h\omega/E_i = 2$ де (E_i – енергія іонізації донора) та спадає при $h\omega \gg E_i$ за законом $\alpha \sim \Omega^{-3/2}$.

Для сильно анізотропного кристалу згідно маємо

$$I_2(\delta) = \begin{cases} \frac{4\pi^2 \alpha_0 \alpha_d^2 g_1 \exp(\pi / \kappa)}{g_0 ch(\pi / \kappa) \cdot (1 + \kappa^2 / 4)^{1/2} n_{(h\omega)}} \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) & , \quad h\omega \succ E_i \\ 0, & h\omega \prec E_i \end{cases} \quad (1.14)$$

де g_0 та g_1 – фактори виродження початкового та кінцевого станів, $\kappa^2 = (h\omega - E_i)/E_i$, E_F – енергія Фермі ($E_F < E_i$).

Результати розрахунків наведені на рисунку 1.11.

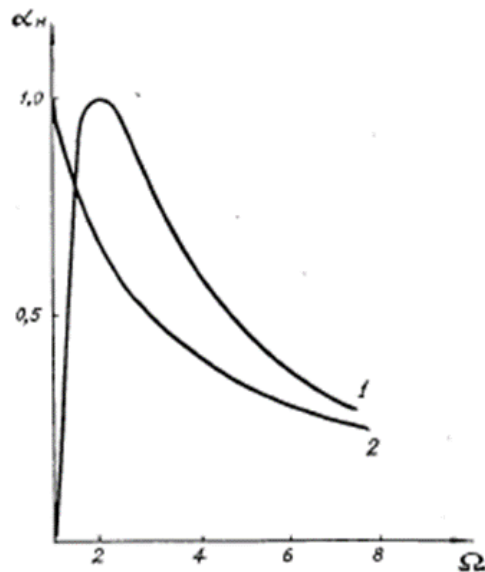


Рисунок 1.11 – Графіки залежності нормованих коефіцієнтів поглинання α від безрозмірної енергії фотона $\Omega = \hbar\omega/E_i$ для трьохмірного ізотропного кристалу (крива 1) та для сильно анізотропного кристалу (крива 2) [30]

Таким чином, в результаті сильної анізотропії максимум коефіцієнта поглинання зсувається в область менших енергій $\Omega = 1$ та спадає по закону $\alpha \sim \Omega^{-1/2}$. Все сказане пояснює складність інтерпретацію оптичних спектрів домішок в ZnS–CBC [3].

Зауважимо, що при міжзонному збудженні спектри ФЛ та РЛ подібні.

Крім того, при міжзонному збудженні нам вдається дослідити окремі смуги, які формують спектр. Дійсно в спектрі ФЛ можна виділити три характерні смуги з максимумами при 430, 510 та 590 нм, спектри збудження яких

Зауважимо, що в спектрі збудження смуги 430 нм спостерігається інтенсивний максимум при 345 нм, що підтверджує механізм пере захоплення збудження від далеких кисневих пар на більш глибокі близькі кисневі пари.

Після прожарюванні ZnS збагаченого киснем в парах цинку інтенсивність смуг з максимумом на 430 нм зростає. При такому прожарюванні надлишковий цинк сприяє утворенню вакансій сірки, що полегшує входження кисню у вузли ґратки ZnS. Крім того, стал можливою дифузія кисню по цим вакансіям, що сприяє утворенню близьких $O_S - O_S$ пар, або створення двох дефектів V_S та O_S , які взаємно компенсують деформації, що вони вносять в ґратку ZnS [3].

При відпалюванні в парах сірки загасає смуга 430 нм, бо при такому відпалюванні не тільки зменшується концентрація кисню, але і відбувається перехід кисню з вузлів ґратки у міжвузля, що не допускаю утворення як ізольованих O_S центрів, так і кисневих центрів типу $O_S - O_S$ пар. Це додатково підтверджує інтерпретацію даної смуги [3].

Смуга з максимумом при 510 нм характерна для люмінесценції монокристалів ZnS і обумовлена випромінюванням асоціативних комплексів, що включають міжвузений кисень та вакансії цинку ($V_{Zn}'' O_i$).

Зауважимо, що при кімнатних температурах внесок цієї смуги в випромінювання ZnS–CBC є домінуючим, а виникнення зеленого світіння в ZnS пояснюють початковою стадією його окислення [44].

При прожарюванні ZnS–CBC в парах сірки при температурі 1300 K та повільному охолодженні інтенсивність смуги 510 нм зростає більш, ніж у два рази. Зауважимо, що паралельно з цим зменшується інтенсивність випромінювання короткотривалих його компонент $\lambda_{max} = 345$ нм на далеких $O_S - O_S$ парах. Тобто якщо концентрація вакансій цинку V_{Zn} , зберігається, але зменшується кількість розчиненого у вузлах ґратки ZnS кисню O_S та зростає концентрація міжвузлового кисню O_i , то інтенсивності цієї смуги збільшується. Незважаючи на те, що відпалювання в сірці зумовлює зменшення вмісту кисню в ZnS за рахунок переходу $O_S \Rightarrow O_S$, тим не менше комплекси $O_S - O_S$ будуть зберігатися в ґратці, бо при надлишку сірки дуже мала концентрація вакансій сірки, що затрудняє виділення кисню з ZnS. Більш того, при прожарюванні в парах цинку (коли заліковуються

вакансії цинку, що сприяє переходу кисню у вузли ґратки ZnS) і з наступною закалкою (швидким охолодженням зразка в дистильованій воді) інтенсивність зеленої смуги суттєво зменшується [3].

Спектри збудження смуги 510 нм для ZnS-CBC мають максимуми як в області міжзонних переходів 310–320 нм, так і в області 360 та 425 нм, які відповідають центрам в ґратці ZnS . Характер затухання смуги складний, а час післясвічення зеленої люмінесценції великий і визначається секундами. Зауважимо, що при внутрішньозонному збудженні $\lambda_{\text{зб}}=425$ нм інтенсивність смуги 510 нм при кімнатній температурі приблизно в три рази більша, ніж при міжзонному збудженні. Тобто центри, які відповідають за це свічення утворюються в ґратці ZnS , а не ZnO . Таким чином, в результаті проведених досліджень можна вважати, що люмінесценція в області 510 нм обумовлена випромінюванням асоціативних комплексів, що включають міжвузловий кисень та вакансії цинку в ґратці ZnS .

Відносно ж смуги 590 нм в монокристалах є припущення, що вона виникає за рахунок електронних переходів між ваканціями сірки та цинку з різними зарядовими станами. Дійсно інтенсивність цієї смуги зменшується як при відпалюванні в парах сірки, так і при відпалюванні в парах цинку. Зауважимо, що смуга 590 нм збуджується лише в області прозорості зразків при $\lambda=400$ нм [3].

Відомо, що міжвузловий цинк Zn , відповідний за виникнення смуги самоактивованого випромінювання (СА–смуги) з максимумом при 466 нм в неактивованих кристалах ZnS . СА–центр включає як донор міжвузловий цинк Zn_i , та як активатор А –центр ($V_{\text{Zn}}''\text{Zn}_i$)'. Глибина залягання пастки складає 0.09 еВ тому ця смуга спостерігається лише при низьких температурах. Зауважимо, що смугу 466 нм не зафіксували в ZnS-CBC , не зафіксували і її смуги збудження в області 365 нм [3].

Таким чином, порівняльний аналіз люмінесцентних даних ZnS отриманого традиційними методами та методом CBC показує, що при синтезі ZnS методом CBC (при певних режимах синтезу) формуються

області високоякісного матеріалу, де утворюються ті самі центри, що і у випадку монокристалів [3].

Зазначимо домінуючий вплив кисневих центрів на РЛ та ФЛ кристалів ZnS–CBC. Люмінесцентні дослідження дозволили виявити при імпульсному збудженні дві короткотривалі смуги 345 та 395 нм зі сталими затухання 2.3 та 22 нс, відповідно. Перша смуга пов'язана з випромінювальною релаксацією далеких $O_S - O_S$ пар, а друга – СА – смуга. Поведінка смуг 430, 510 та 590 нм досліджена при стаціонарному збудженні, дозволяє їх зв'язати, відповідно, з випромінюванням близьких кисневих $O_S - O_S$ пар; асоціативних комплексів, що включають міжвузловий кисень і вакансії цинку в ґратці ZnS, та електронними переходами між вакансіями сірки та цинку з різними зарядовими станами [3].

Всі зазначені смуги спостерігались на монокристалічних зразках неактивованого, але окисленого ZnS, отриманого іншими методами. Крім того, кінетика РЛ CBC–ZnS аналогічна кінетиці спектрі в ФЛ на монокристалах ZnS – О. Тобто все це вказує на однакову природу центрів в зразках, отриманих методом CBC та іншими традиційними технологіями.

ВИСНОВКИ ДО 1 РОЗДІЛУ

1. Описано фізичні характеристики звичайного ZnS та ZnS отриманого методом СВС.
2. Описано основні кристалічні і фотолюмінесцентні характеристики люмінофору ZnS.
3. Проаналізована література стосовно кристалічних структур ZnS і можливі перетворення у них.
4. Описано галузі застосування ZnS, та можливості його використання. Пояснено, чому актуальним є створення дисперсних порошків ZnS методом СВС.
5. За літературними даними встановлено загальні уявлення про природу дефектів ZnS отриманого методом СВС.

РОЗДІЛ 2 МЕТОД СВС

2.4 Загальний опис методу СВС

Для початку зауважимо, що саморозповсюджуючийся високотемпературний синтез це, екзотермічний хімічний процес типу горіння, що протікає в автоволнових режимі в сумішах порошків і приводить до утворення корисних конденсованих продуктів, матеріалів і виробів [45]. СВС являє собою режим протікання екзотермічної реакції, в якому тепловиділення локалізовано в тонкому шарі і передається від шару до шару шляхом теплопередачі.

В інертному середовищі локальне виділення тепла за рахунок теплопровідності поширюється в просторі, що зумовлює пониження температури в області нагріву. Градієнт температури при цьому зменшується як за рахунок збільшення лінійних розмірів нагрітої області, так і за рахунок зменшення температури T , що зменшує швидкість V поширення тепла, величина якої змінюється за законом [45]:

$$V \sim T^{1/2} \quad (2.1)$$

Зовсім інша ситуація виникає в середовищі, де при високих температурах протікають теплові процеси, конкретно – хімічні реакції, які супроводжуються виділенням енергії. В цьому випадку можливий естафетний механізм поширення тепла, що виділилось в шарі X_i , – в наступний шар X_{i+1} , коли температура утвореної хвилі T_s не буде змінюватись і визначається енергією реакції, теплоємністю середовища та умовами теплообміну. Асимптотичне значення швидкості можна оцінити [46]. З часом роль початкового теплового імпульсу не суттєва, бо за рахунок

реакції в систему постійно поступає тепло та фронт віддаляється від джерела. За одиницю часу на одиниці поверхні виділиться тепло:

$$W_1 = Q \cdot V = C(T_s - T_0)V, \quad (2.2)$$

що викличе градієнт температури та потік тепла:

$$W_2 = k(T_s - T_0) / l \quad (2.3)$$

де k – коефіцієнт теплопровідності, l – ширина зони хімічної реакції, яка має порядок $l = V \cdot \tau$ (τ – час реакції).

Потік тепла з шару в шар складає певну долю енергії, що виділяється в одиницю часу, тому з точністю до сталих коефіцієнтів маємо:

$$\frac{\kappa(T_s - T_0)}{V \cdot \tau} = C(T_s - T_0) \cdot V$$

звідкіля отримуємо оцінку для швидкості поширення стаціонарної хвилі хімічного реагування:

$$V \sim \sqrt{\frac{k}{C \cdot \tau}} \quad (2.4)$$

Стаціонарну швидкість поширення хвилі сталої амплітуди можна визначити в рамках теорії поширення полум'я [47]. В точній постановці задачі – швидкість реакції залежить від температури та концентрації реагентів. Це принципово важливо, бо закінчення реакції при певній температурі $T = T_s$ визначається витратами вихідних речовин. Тобто необхідно розв'язувати систему рівнянь теплопровідності та дифузії з джерелами. В простішому випадку вважають подібність теплового та концентраційного полів і тоді [48]:

$$V \sim \left(\frac{\kappa}{C \cdot \tau} \right)^{1/2} \frac{RT_s^2}{E(T_s - T_0)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{2RT_s} \right) \quad (2.5)$$

Утворений фронт горіння буде стійким по відношенню до одно-, дво- та трьохмірних збурень форми. Зауважимо, що стійкість повністю пов'язана з прийнятою умовою пропорційності коефіцієнтів дифузії та теплопровідності, бо коли ця умова порушується та $D \neq \kappa/C$ фронт полум'я проявляє двомірну нестійкість [46, 49].

Отримані результати знайшли широке застосування в процесах горіння газових систем та пороху, де основним окислювачем служить кисень, а продукти горіння в основному газоподібні. Але в 1967 році Мержанов, Шкіро та Боровинська [50] відкрили новий клас процесів гетерогенного горіння, який протікає без участі кисню. Як горюче в цих процесах були метали Ti, Zr, Hf, Ta, а як окислювачі – не метали B, C, Si.

Так на основі поширення хвилі безкисневого горіння був розроблений новий метод отримання тугоплавких, термостійких та надтвердих матеріалів з порошоків їх компонент [50–52], який дістав назву “високотемпературного синтезу, що самопоширюється” (СВС).

Характерною особливістю цих реакцій горіння було те, що практично відсутнє виділення газу та утворення повністю конденсованих продуктів. Чистота отриманих матеріалів визначається чистотою вхідних компонент. Крім того, досягаються високі температури, що сприяє додатковому очищенню матеріалу в процесі синтезу [53].

Цей метод дозволяє досягти високих температур в конденсованій фазі, які трудно отримати іншими способами. Малі часи синтезу 10^{-1} – 10^2 с і високі темпи 10^3 – 10^6 К/с нагрівання речовини у хвилі горіння та значні темпи охолодження після проходження хвилі зумовлюють суттєву нерівноважність процесів [54,55] та особливі властивості ряду матеріалів [56], отриманих цим методом. Так, наприклад, був синтезований нітрид бору кубічної модифікації з аномально високим значенням твердості [54], чого не вдається отримати іншими методами.

У сучасному уявленні СВС – це різновид горіння, при якому утворюються тверді матеріали. Процес СВС можливий при екзотермічному реагуванні у системах з різним агрегатним станом (суміші порошоків, гібридні системи: тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина тощо). Характерна ознака цього процесу – утворення твердого продукту (повністю або переважно). Головне його призначення – синтез речовин і матеріалів, створення нових технологічних процесів і організація нових виробництв.

Поняття СВС ширше, ніж поняття «горіння твердого полум'я», тому що з горінням пов'язана тільки перша стадія СВС – розповсюдження хвилі. При СВС процесі за хвилию протікають вторинні постпроцеси (догорання, фазоутворення та структуроутворення), що визначають характеристики кінцевого продукту та не стосуються горіння.

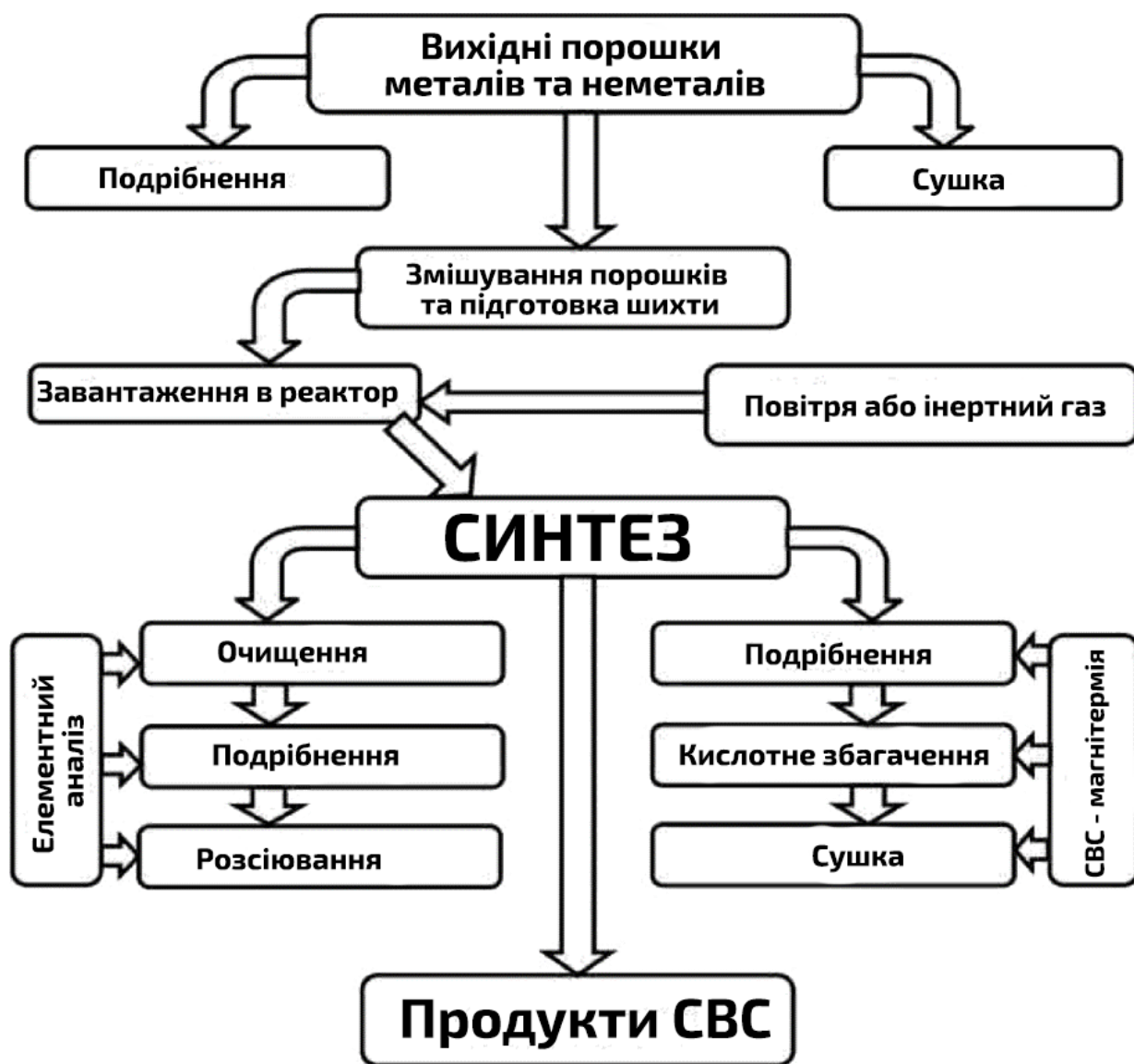


Рисунок 2.1 – Загальна технологічна схема одержання матеріалу методом СВС

Технологія заснована на спалюванні вихідних сумішей реагентів (шихт) у спеціальних реакторах ємністю від 1 до декількох десятків літрів у

середовищі інертного або реагуючого газу, а також у вакуумі або на повітрі. Продукти горіння можуть бути отримані у вигляді порошку, спікання або злитка з наступною механічною або хіміко-термічною переробкою, розсівом і т.д. Загальна технологічна схема одержання порошків представлена на схемі (рисунок 2.1).

Слід зазначити, що метод СВС впливає на формування синтезованого матеріалу, оскільки реакція протікає при високих температурах, що дає можливість вивчення кінетики високотемпературної хімічної взаємодії та дослідження високотемпературних фазових переходів [50, 53]. Для одержання матеріалу з потрібними параметрами необхідний контроль умов синтезу, таких як температура ініціації, тиск тощо, а це зумовлює проведення нових теоретичних та експериментальних досліджень таких методів синтезу нових матеріалів.

2.2 Механізм реагування система ZnS при атмосферному тиску

При вивченні кінетики високотемпературного реагування конгломератів цинку та сірки запропонували модель, згідно якої в процесі розігріву суміші після плавлення сірки починається інтенсивне реагування з цинком та утворення продукту. При цьому сірка знаходиться в рідкій фазі, але в зоні активного хімічного реагування завдяки високим температурам, в основному, знаходиться в газоподібному стані.



Рисунок 2.2 – Фото шихти під процесу СВС при отриманні ZnS

Що стосується лімітуючих факторів, то плівка утвореного продукту утворює автогальмування гетерогенного перетворення. Тому швидкість реагування, тобто утворення ZnS, обмежується реакцією дифузії сірки та цинку через плівку отриманого продукту. Ця модель може пояснити лише початковий етап реагування в системі ZnS, та вимагає детального дослідження реагування системи при нормальному тискові.

Так механізм реагування металів, які мають низьку температуру кипіння, з окислювачем детально вивчався рядом авторів [59, 60]. Було показано, що механізм реагування залежить від відношення молекулярних об'ємів φ окисла та металу. Для $\varphi > 1$ окисна плівка повністю покриває поверхню металу, що обмежує процес реагування дифузії парів металу та окислювача і відбувається реагування в поверхневому режимі (наприклад, горіння Al [59]). Для $\varphi < 1$ окисна плівка є рихлою, утворені пари дифундують до окислювача металу і реагування відбувається в парофазному режимі (наприклад, горіння Mg [59], Zn [60]). При вивченні

горіння одиночних частинок Zn розміром 2–3 мм в повітрі було встановлено, що спалах частинки спостерігався при температурі 910 К в потоці гарячого повітря та при температурі 880 К при обдуванні холодним повітрям в індукційній печі [61]. При температурі гарячого повітря більшій, ніж 980 К частинка згорала повністю, а після згорання утворювалась пуста сфера, утворена окислом цинку [61].

Аналогічна ситуація характерна для спалаху та горіння частинок Mg в повітрі [62]. Оскільки хімічні властивості O та S близькі [63], а механізми реагування Mg та Zn аналогічні [60], то заміна системи ZnS на MgO може змінити лише значення температур, швидкостей реагування та параметрів системи, але основні закономірності механізму реагування будуть подібними [64, 65], а встановлені закономірності спостерігались при горінні дифузійного факелу з частинок цинку [66].

Механізм реагування ZnS та S при атмосферному тиску досліджувався авторами [65] на простій модельній системі горіння сферичних частинок металічного Mg. В цьому випадку для частинок радіусом $r = 0.1\text{--}3$ мм реагування відбувається на віддалі $r_p = 2r$ від металу [65]. Утворені продукти дифундують і утворюють дві зони конденсації [67]: внутрішню, яка знаходиться між зоною хімічного реагування та поверхнею металу на віддалі $r_{k1} = 1.8r$ та зовнішню при $r_{k2} = 5r$.

Дослідження конденсованої фази проведене в [68] на сконструйованому приладі в основі якого лежить інтерференційний клин, що обертається. По спектральній світимості визначалась температура в області конденсації: 2400 К для Mg [68, 69] та Zn 2000 К [66], що зумовлює іонізацію атомів і молекул та термоелектронну емісію з поверхні конденсованих частинок [67] і утворює плазму з конденсованою дисперсною фазою [70]. Зауважимо, що при горінні LzI в повітрі також спостерігаються зони хімічного реагування та конденсації [66], а значення для температур в цих областях близькі до системи MgO.

Таким чином, при атмосферному тиску реагування системи Zn та S у хвилі горіння відбувається в газовій фазі, що супроводжується суттєвою газифікацією та порушенням стехіометрії, а отримані продукти являють собою порошки субмікронних розмірів.

Детальне дослідження в цьому напрямку може скласти новий напрямок отримання ZnS за методом газодисперсного синтезу [71].

2.3 Механізм реагування системи ZnS при підвищеному тиску

Особливості та можливості методу СВС при використанні підвищеного тиску для отримання сульфіду цинку, дозволяють перевести реакцію СВС до іншого механізму утворення кінцевого продукту. Як показали дослідження при зміні тиску, положення зони реагування та конденсації задовольняють умові $r_k \sim p^{1/3}$ [72]. Тому при збільшенні тиску зона конденсації та реагування наближається до поверхні металу, в результаті чого утворення продукту реакції відбувається безпосередньо біля поверхні. Температурна залежність тиску парів дисоціації ZnS описується рівнянням [73]:

$$\ln P_{\text{дис}} = 148,63 / T + 20,37 \cdot \ln T - 67,72 \quad (1.10)$$

і при температурі 1853 К величина тиску $P_{\text{дис}}$ досягає атмосферного, тому плавлення ZnS при 2103 К можливе лише під підвищеним тиском, бо при цій температурі тиск насиченої пари складає величину 0.37 МПа.

Автори [58, 72], щоб в процесі синтезу тиск змінювався не суттєво, дослідження проводили в реакторі об'ємом 20 л. Реактор заповнювали Ar або N до тиску $P > 0.05$ МПа. Реакція ініціювалась електричною спіраллю

при пропусканні по ній струму. Схема установки для проведення синтезу зображена на Рисунок 2.3.

Режими реагування системи Zn–S при СВЧ – процесі визначаються [74] теплофізичними параметрами шихти, умовами теплообміну, а також діаметром d пресованого зразка. Щоб при синтезі матеріал не розтікався спресовані шайби зручно класти у кварцеві ампули. Поширення хвилі можна вважати одномірним, коли розміри циліндричного пресованого зразка (шихти) задовольняють умові $h / d > 5$, де h – висота зразка.

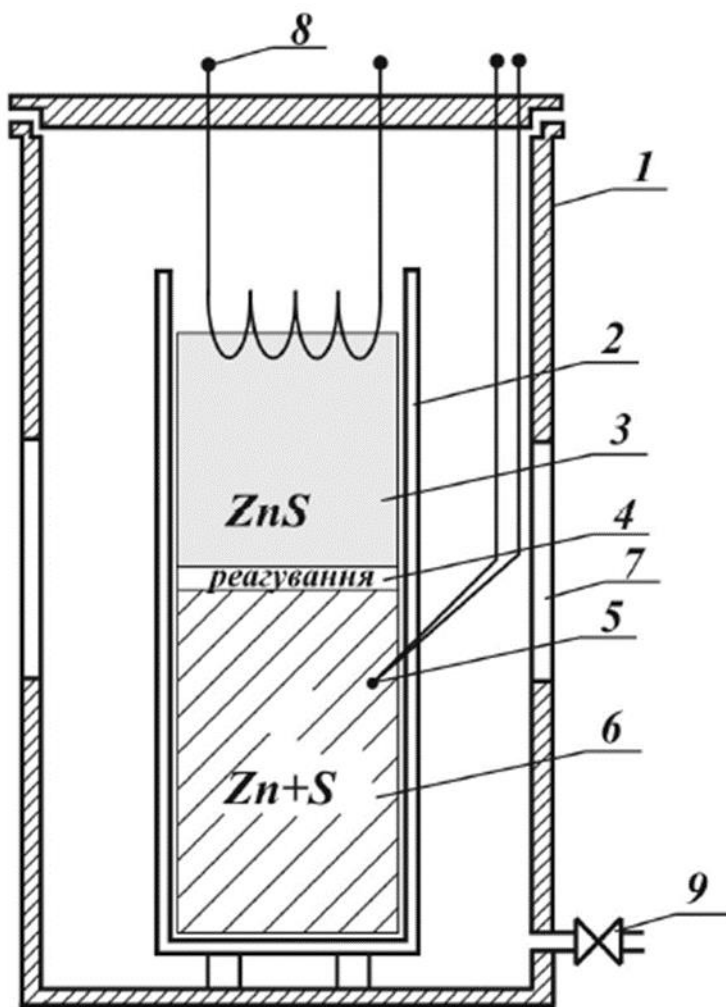


Рисунок 2.3– Схема установки для отримання ZnS методом СВЧ: 1 – реактор, 2 – ампула, 3–синтезований ZnS, 4 – зона реагування, 5 – термопара, 6 – шихта (пресована суміш Zn та S), 7 – вікна для фіксації

параметрів синтезу, 8 – джерело ініціювання реакції, 9 – кран для зміни тиску в реакторі

ВИСНОВКИ ДО 2 РОЗДІЛУ

1. Детально описаний принцип створення саморозповсюжуючогося високотемпературно синтезу, особливості його протікання, варіанти його модифікування.
2. Продемонстровано різницю протікання СВС за умов атмосферного і підвищеного тиску, а також описано, як це відібражається на отриманих зразків.
3. Пояснено деталі СВС і обгрунтовано чому цей метод є досить зручним і бюджетним.
4. Поаналізовано літературу, стосовно процесів утворення ZnS, при протіканні СВС, можливості його лігуванню різними домішками.
5. Приведені умови утворення мікро- або нанокристалів ZnS, та описані можливості їх подальшої обробки.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Методики дослідження

В роботі проводилися дослідження фотоіндукованих процесів в залежності як від інтенсивності I лазерного випромінювання [1,2,3].

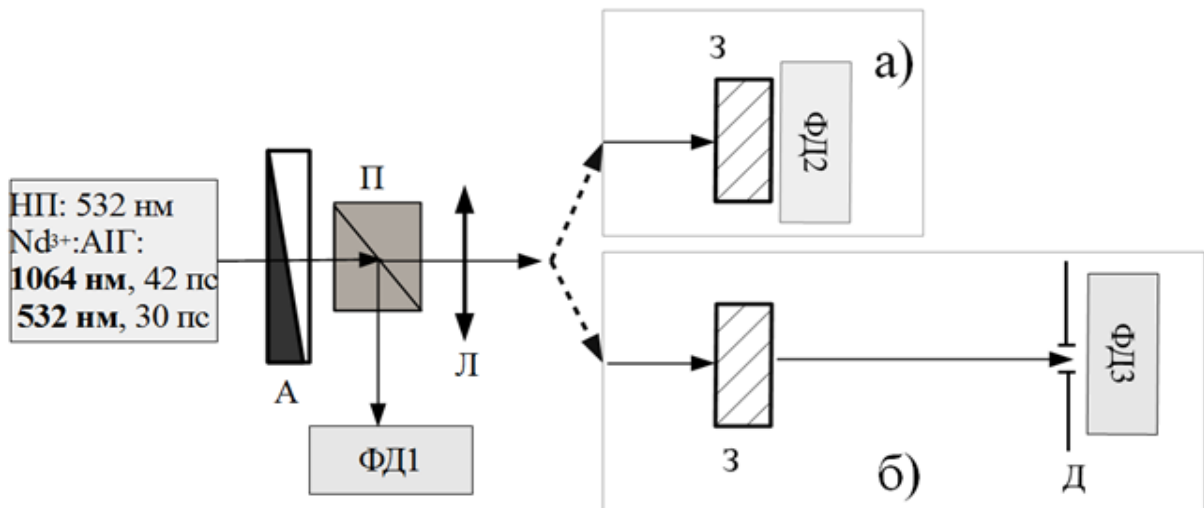


Рисунок 3.1– Схема експериментальної установки для вимірювання ефектів самовпливу лазерного випромінювання: А - атенюатор, П - подільник, З - зразок, Д - діафрагма, ФД1,2,3 - фотодіоди. Випадок а) відповідає вимірюванню фотоіндукованих змін повного пропускання зразка, б) приосьового пропускання відповідно.

Слід зазначити, що підходи для розрахунку оптичних констант в обох випадках є однаковими з урахуванням заміни змінної, тому методика розрахунків, що описана далі в термінах інтенсивності є універсальною для

обох випадків. Для досліджень використовувався пікосекундний $\text{Nd}^{3+}:\text{AlF}_3$ лазер на довжині хвилі 1064 нм, 42 пс.

Схема експериментальної установки для вимірювання самовпливу лазерного випромінювання зображена на Рисунок 3.1.

Лазерне випромінювання з просторовим гаусовим розподілом інтенсивності [4] проходить крізь атенюатор А, що являє собою нейтральний фільтр імпантований металічними іонами. Оптичне пропускання атенюатора змінюється від 1 до 50 %. Далі випромінювання фокусується збиральною лінзою Л на зразок З, що знаходиться за перетяжкою лазерного променя. Для вимірювань використовувалися лінзи з фокусною відстанню 11 см відповідно при неперервному та імпульсному збудженні. Фотодіод ФД1 реєструє потужність падаючого на зразок випромінювання. Випадок а відповідає вимірюванню фотоіндукованих змін повного пропускання зразка. Зразок знаходиться безпосередньо на поверхні фотодіода ФД2, який вимірює повну потужність/енергію випромінювання, що пройшло скрізь нього. Наразі фотодіодом ФД3 реєструється лише та потужність/енергія випромінювання, що пройшла скрізь діафрагму у дальньому полі (випадок б). Радіус діафрагми становив 1 мм. В цьому випадку за рахунок наведених фотоіндукованих змін показника заломлення Δn у зразку відбувається самофокусування/самодефокусування лазерного променя, що відповідає зростанню/падінню сигналу приосьового пропускання.

3.1.1 Зразки, що досліджувалися, та результати досліджень

Як, вже було зазначено вище, дуже великим попитом користуються матеріали з ZnS в які внесені додаткові активатори, зокрема мідь, марганець, срібло, сама їх вихідні характеристики було досліджено в цій роботі. Дуже важливим є факти приготування зразків, т. я. вже було описано, що він істотно впливає на загальні властивості матеріалу.

Досліджувалися три типи зразків. Перший тип, це ZnS:Mn, тобто ZnS легований іонами марганцю. Для приготування таких зразків в шихту добавлялися соли $MnCl_2$ або $Mn(NO_3)_2$ у кількості 10–2 ваг. %. Синтез порошку ZnS проводився у кварцевій ампулі, що занурена у герметичний сталевий реактор. У ампулі знаходилася суміш порошків металічного Zn та S, у співвідношенні Zn – 64 %, S – 36 % за масою. Попереднє змішування шихти проводилося з додаванням етилового спирту для покращення процесу змішування. Після сушки суміші ініціювання процесу синтезу проводилося тепловим імпульсом, яких забезпечувала нихромові спіраль, що була розташована у верхній частині реактору. Синтез проводився при атмосферному тиску в середовищі газоподібного азоту.

На Рисунок 3.2 представлені дані рентгенодіфракційного аналізу (РДА) та спектри ЕПР НК ZnS:Mn, отриманих методом СВЧ. Кристалічна структура отриманого методом СВЧ. Кристалічна структура отриманого НК ZnS:Mn аналізувалася на дифрактометрі ДРОН-2 з випромінюванням Cu-K α , а спектри ЕПР досліджувалися на радіоспектрометрі Radiopan SE/X-2543.

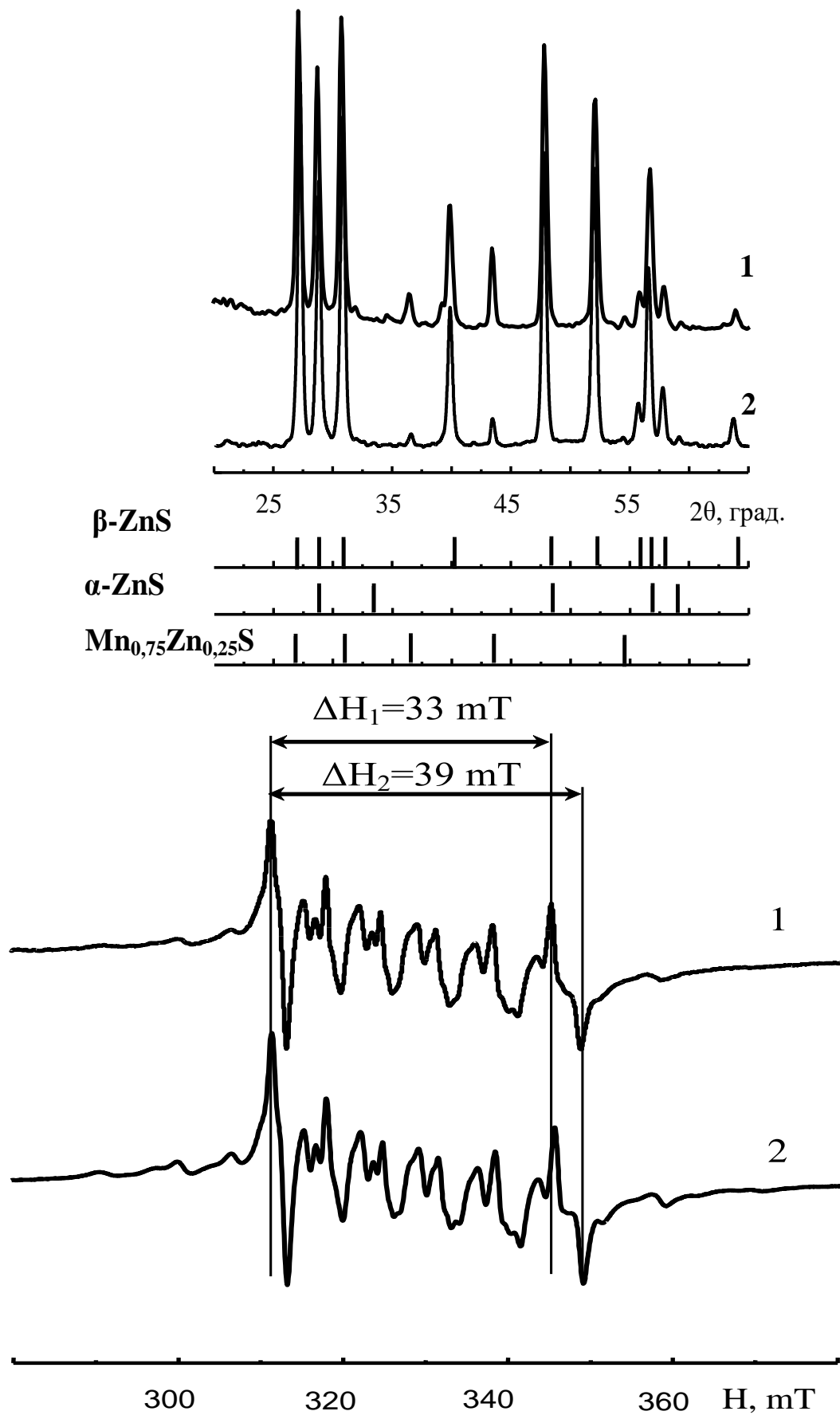


Рисунок 3.2 – дані РДА (зверху) и спектри ЕПР (знизу) НК ZnS:Mn при легіруванні шихти сульфиду цинку MnCl_2 (1) та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (2).

3.1.2 Характеристики ZnS:Mn, виготовлених методом СВС

Хімічний склад легоючої домішки, що містить Mn, істотно впливає на спектр фотолюмінесценції (ФЛ) синтезованих НК ZnS-Mn, тому доцільним було б співставити спектри ФЛ, отриманих НК, зі спектром ФЛ об'ємний кристалів ZnS:Mn, що були отримані з розплаву під дією аргону з концентрацією марганця 10-2 ваг. %. Спектри ФЛ таких кристалів ($\lambda_{\text{max}} = 587$ нм, ширина спектру на рівні половини максимальної інтенсивності $\Delta\lambda = 54$ нм) детально досліджені.

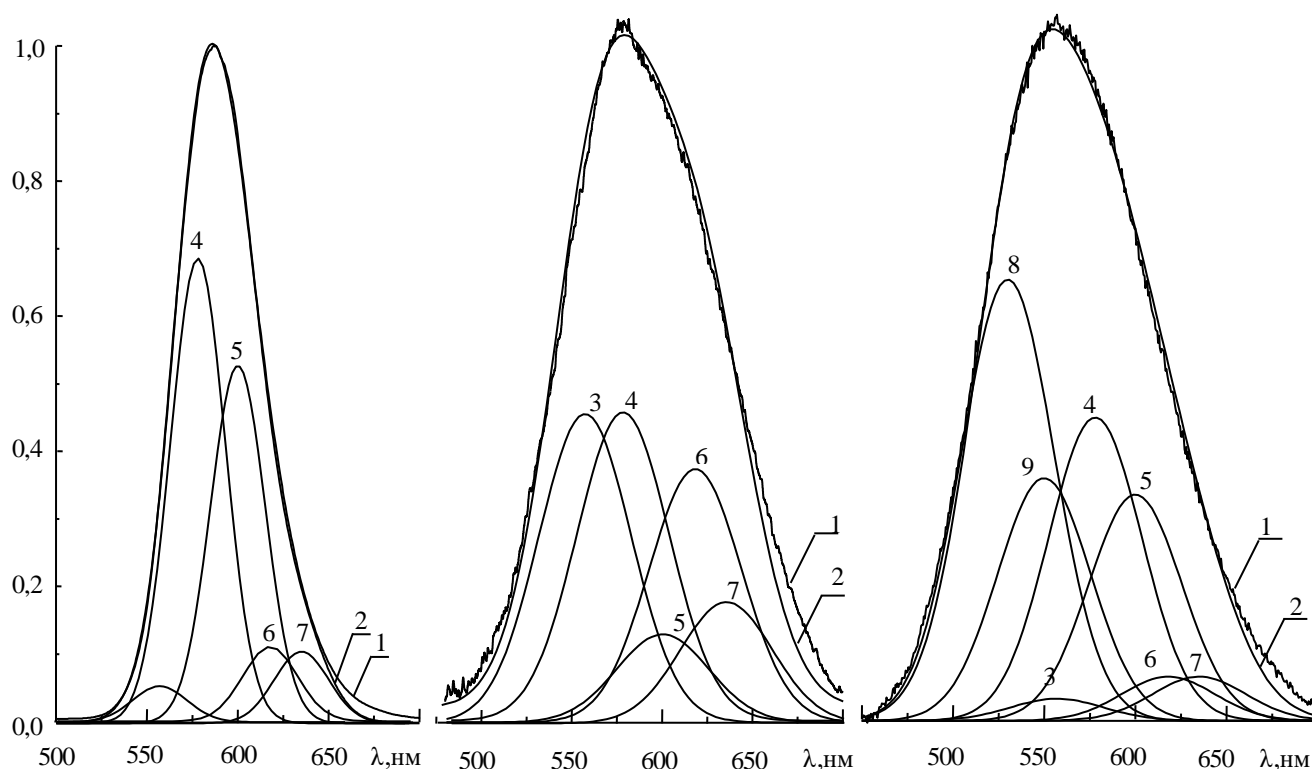


Рисунок 3.3 – Спектри ФЛ об'ємних кристалів ZnS:Mn (а) та НК ZnS:Mn при легуванні первинної шихти $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (б) і MnCl_2 (в): 1-експериментальний спектр ФЛ, 2-інтегральний спектр ФЛ, індивідуальні смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 557$ (3), 578 (4), 600 (5), 616 (6), 637 (7), 530 (8), 550 (9) нм відповідно. $T=300$ К.

Вважається[75,76], що такий спектр можна розкласти на 5 індивідуальних смуг, при цьому зворотня операція: сумування індивідуальних смуг ФЛ та співставлення отриманого інтегрального спектри ФЛ з експериментальним (Рисунок 3.3) вказує на їх практичне повне співпадіння.

В свою чергу індивідуальні смуги ФЛ обумовлені всереденіє центрованими переходами з першого внутрішнього стану $6T_1$ ($4G$) в основний стан $6A_1$ ($6S$) у іонах Mn^{2+} , що знаходяться у різному локальному оточенні. Смуга ФЛ з $\lambda_{max} = 557$ нм

Смуга ФЛ з $\lambda_{max} = 557$ нм пов'язана з іонами Mn^{2+} , що розташовані у міжвузліях тетраедрів кубічної ґратки; $\lambda_{max} = 578$ нм – іони Mn^{2+} , що знаходяться поблизу дислокацій; $\lambda_{max} = 600$ нм – обумовлена іонами Mn^{2+} , що введені в октаедричні міжвузілья; $\lambda_{max} = 616$ нм - іони Mn^{2+} , оточені атоми кисню, а $\lambda_{max} = 637$ нм - іони Mn^{2+} , що містяться у фазі α - MnS . Співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ для об'ємних кристалів $ZnS:Mn$ (Рисунок 3.3) визначається співвідношенням – $I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 1 : 13 : 10 : 2 : 2$ (за одиницю прийнята мінімальна інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{max} = 557$ нм).

Спектр ФЛ НК $ZnS:Mn$, що були синтезовані з використанням легуючої домішки $Mn(NO_3)_2$ виявився більш широким у порівнянні зі спектром ФЛ об'ємних кристалів ($\Delta\lambda = 101$ нм), при цьому положення його максимуму ($\lambda_{max} = 579$ нм) зсунулося приблизно на 8 нм у короткохвильову область спектру. У припущенні про рівномірне ушереження індивідуальних смуг ФЛ експериментальний спектр ФЛ НК $ZnS:Mn$ також можна розкласти на тіж самі п'ять індивідуальних смуг. Отриманий в цьому випадку інтегральний спектр ФЛ як і раніше добре співпадає з експериментальною кривою (Рисунок 3.3). Співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ змінилося - $I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 3,5 : 3,5 : 1 : 2,9 : 1,4$ (за одиницю прийнята мінімальна інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{max} = 616$ нм).

Таким чином, зсув максимума експериментального спектру ФЛ НК ZnS:Mn, отриманого методом СВС з використанням легуючої домішки $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, можна пояснити перерасподілом інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ марганцевих спектрів.

Розширення спектру як і розширення індивідуальних смуг ФЛ в НК зразках у порівнянні з об'ємними кристалами можна пояснити. Однією з основних причин, що обумовлюють це розширення, є наявність деформаційних напруг в НК. На це вказують і дані РДА. Параметри як кубічної ($a = 5,385 \text{ \AA}$), так і гексоганальної ґраток ($a = 3,8106 \text{ \AA}$, $c = 6,2428 \text{ \AA}$) отриманих НК, відрізняються від параметрів характерних для об'ємних кристалів ZnS ($a = 5,406 \text{ \AA}$ для кубічної $a = 3,823 \text{ \AA}$, $c = 6,261 \text{ \AA}$ і для гексагональної ґратки [77] відповідно). Перерозподіл інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ можна пояснити, враховуючи особливості синтезу НК методом СВС. Для цього потрібно оцінити співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг у нормованих спектрах ФЛ НК ZnS:Mn, отриманих з використанням легуючої домішки $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, і об'ємних кристалів ZnS:Mn. Ці співвідношення для відповідних індивідуальних смуг визначаються наступними величинами: $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ нм} - 8,3$; $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ нм} - 0,64$; $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм} - 0,24$; $\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ нм} - 3,4$; $\lambda_{\text{max}} = 637 \text{ нм} - 1,6$. Імовірно, що короткотривалий метод СВС сприяє утворенню найпростіших точкових дефектів – введенню іонів Mn^{2+} у тетраедричні міжвузілья кристалічної ґратки ZnS, що і обумовлює майже на порядок збільшення інтенсивності індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ нм}$. Іони Mn^{2+} , пов'язані з індивідуальною смугою ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ нм}$, повинні знаходитися поблизу дислокації, але такі протяжні дефекти, більшою мірою характерні для об'ємних кристалів, а не для НК зразків. В зв'язку з цим інтенсивність цієї індивідуальної смуги ФЛ зменшилися. Інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ нм}$ також суттєво зменшилася. Дефекти, з якими вона пов'язана – іони Mn^{2+} в октаедричних міжвузільях, і це також більш характерно для об'ємних кристалів, чим для НК зразків.

Можна пояснити і збільшення інтенсивності індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\max} = 616$ нм, яка пов'язана з іонами Mn^{2+} , що оточені атомами кісню. Метод СВС сприяє утворенню таких центрів при використанні легуючої домішки $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Концентрація іонів Mn^{2+} , що знаходяться у фазі $\alpha\text{-MnS}$ і обумовлюють випромінювання в індивідуальній смузі ФЛ з $\lambda_{\max} = 637$ нм, при використанні метода СВС також зростає. Цей факт повністю узгоджується з даними РДА, які указують на те, що в синтезованих зразках ZnS:Mn присутня фаза $\text{Mn}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{S}$, що дозволяє пояснити збільшення інтенсивності індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\max} = 637$ нм. Максимум спектру ФЛ НК ZnS:Mn , синтезованих з використанням легуючої домішки MnCl_2 , $\lambda_{\max} = 556$ нм у порівнянні з об'ємними кристалами ZnS:Mn виявився зсунутим у коротко-хвильову область на 31 нм. Для цього спектру характерна і більша ширина – $\Delta\lambda = 105$ нм (рисунк3.3). Такий великий зсув положення максимуму випромінювання тільки уширенням і перерозподілом інтенсивностей індивідуальних марганцевих смуг ФЛ пояснити неможливо. Короткохвильове плече даного спектру ФЛ, ймовірно, формує вже інші індивідуальні смуги випромінювання.

Детальний копіютерний аналіз показує, що експериментальний спектр ФЛ НК ZnS:Mn , що отримані з використанням легуючої домішки MnCl_2 , можна розкласти на сімь індивідуальних смуг ФЛ. Крім традиційних п'яти марганцевих смуг ФЛ в цих спектрах виявлені ще дві короткохвильові індивідуальні смуги ФЛ з $\lambda_{\max} = 530$ нм та $\lambda_{\max} = 550$ нм відповідно. Співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ визначається співвідношенням - $I_{530} : I_{550} : I_{557} : I_{578} : I_{600} : I_{616} : I_{637} = 21 : 11,3 : 1 : 14,3 : 10,7 : 2 : 2$ (за одиницю, як і в об'ємних кристалах ZnS:Mn , прийнята мінімальна інтенсивність індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\max} = 557$ нм).

Слід відзначити, що співвідношення інтенсивностей традиційних п'яти марганцевих смуг ФЛ в цих спектрах, практично співпадає з відповідним співвідношенням, характерним для об'ємних кристалів ZnS:Mn .

Індивідуальна смуга ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм може бути обумовлена ізольованими вакансіями сірки. Таку ФЛ спостерігали у плівках ZnS:Mn , напилених на склені підкладки [78]. Ця смуга може також бути пов'язана з неконтрольованою домішкою міді. На це указують дані роботи [75], де випромінювання в області $\lambda_{\text{max}} = 520\text{-}535$ нм в НК ZnS:Cu , отриманих методом СВС, було пов'язане з домішкою міді.

Що стосується індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм, то вона може бути пов'язана з такими ж марганцеви центрами ФЛ, що і смуга $\lambda_{\text{max}} = 557$ нм, але оточена додатковими дефектами. На можливу неелементарність індивідуальної смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} = 557$ нм вказувалось і раніше [77].

3.1.3 Характеристики ZnS:Cu , виготовлених методом СВС

Також об'єктами досліджень були високодисперсні порошки нелегованого ZnS та ZnS:Cu , одержані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. При синтезі Zn та S було взято в стехіометричному співвідношенні. Легування домішками міді здійснювалось з хлориду Cu безпосередньо в процесі синтезу. ZnS:Cu було одержано при температурах які забезпечують процес взаємодії сірки та цинку. Частина тепла, що виділяється при реакції взаємодії S і Zn поглиналась плавнем, що дозволило знизити температуру синтезу. При легуванні в присутності NaCl у якості плавня концентрація Cu в шихті складала ~ 1.5 ваг. %, а вміст $\text{NaCl} \sim 5$ ваг. %. При легуванні в присутності MgCl_2 у якості плавня концентрація Cu складала ~ 1.2 ваг. %, а вміст $\text{MgCl}_2 \sim 5$ ваг. %. Матеріали шихти мали кваліфікацію ЧДА.

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) було зареєстровано при кімнатній температурі на установці СДЛ-2. Дослідження морфології та розмірів частинок порошків було проведено методом растрової електронної мікроскопії (SEM) з використанням установок JAMP-9500F (Jeol) та REM106 (Selmi). Елементний склад вимірювався методом рентгенівського мікроаналізу з дисперсією по енергіям (EDS).

На рисунку 3.4. видно, що одержані матеріали складаються з двох фракцій. Обидва матеріали містять як частинки з розмірами порядку десятків мікрометрів, так і з частинки мікронного розміру і менше. Більш детальні дослідження показують наявність частинок з розмірами менше 100 нм (рисунок 3.5).

Згідно даних EDS, мідь присутня у спектрах ZnS:Cu як у випадку використання MgCl_2 у якості плавня, так і у випадку NaCl (рисунок 3.5). Частинки з розмірами від декількох десятків до сотень мікрометрів мають фактично стехіометричний склад. Частинки мікронного розміру і менше мають підвищений вміст міді. На рисунок 4 представлені спектри фотолюмінесценції порошків ZnS – CBC та ZnS:Cu – CBC. Спектр ФЛ бездомішкового ZnS – CBC (Рисунок 3.6, крива 1), представляє собою широку лінію в області 400 – 650 нм, з максимумом ~ 505 нм. Дана смуга є складною та складається з декількох індивідуальних смуг. Розклад спектру ФЛ ZnS – CBC на складові контури приведено на рисунок 5. Смуги ФЛ з $\lambda_{\text{max}} \sim 455\text{--}465$ нм в літературі пов'язують з власними дефектами, а також їх комплексами, до складу яких можуть входити співактиватор і кисень [79–81]. Ці комплекси являються центрами самоактивованої (СА) люмінесценції [79, 82–84]. Згідно з [79] СА люмінесценція нелегованого ZnS складається з ряду близько розташованих смуг ФЛ, зумовлених різними дефектами.

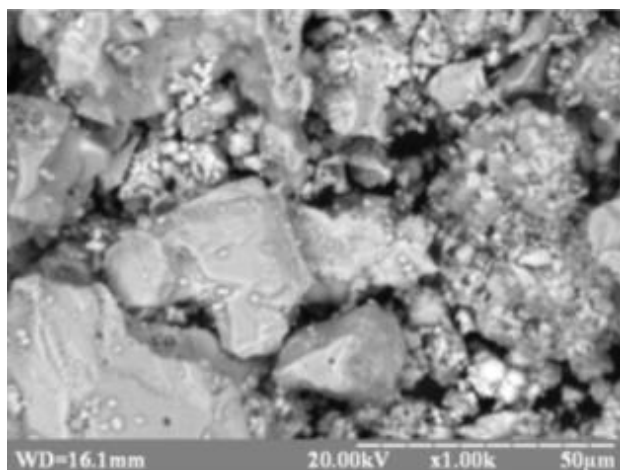


Рисунок 3.4— Електронно-мікроскопічні зображення високодисперсних порошків ZnS:Cu – CBC, у присутності в якості плавня: а) – NaCl, б) – MgCl₂.

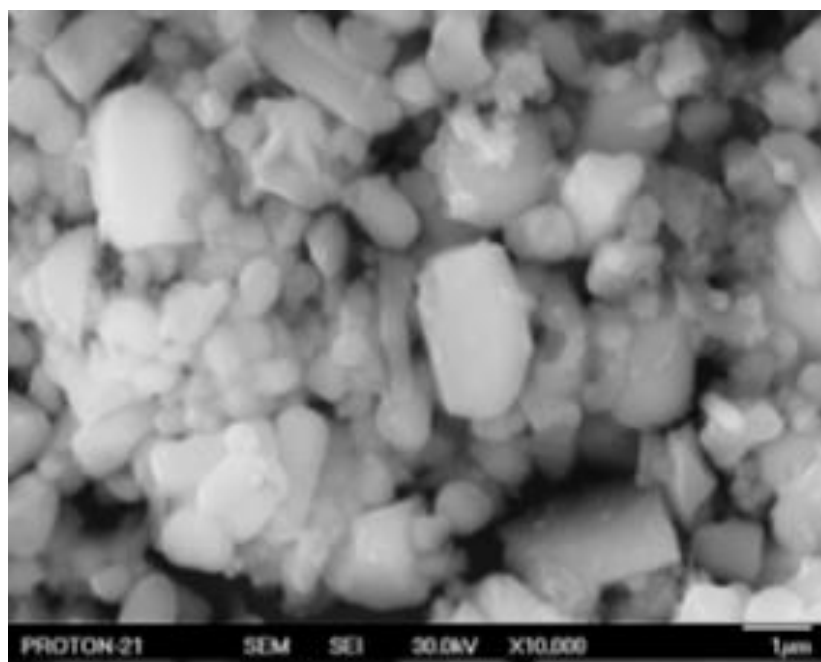


Рисунок 3.5 – Електронно-мікроскопічне зображення найдрібнішої фракції ZnS:Cu – CBC, одержаного в присутності NaCl у якості плавня.

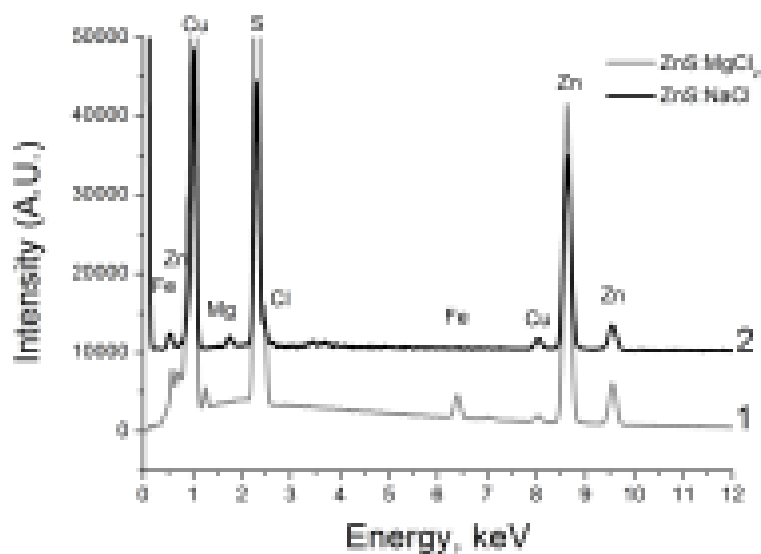


Рисунок 3.6 – Дані рентгенівського мікроаналізу ZnS:Cu–CBC, одержаного у присутності в якості плавня MgCl₂ (1) та NaCl (2).

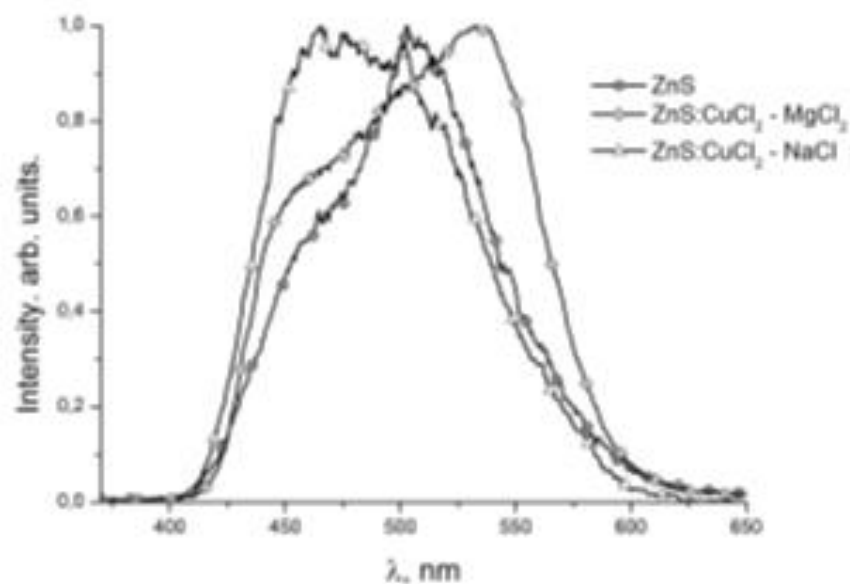


Рисунок 3.7 – Спектри ФЛ: 1 – ZnS – CBC, 2 – ZnS:Cu –CBC, одержаний в присутності MgCl₂ у якості плавня, 3 – в присутності NaCl в якості плавня.

Спектр ФЛ ZnS:Cu – CBC, одержаного в присутності MgCl_2 в якості плавня, (Рисунок 3.7, крива 2) представляє собою широку асиметричну смугу з $\lambda_{\text{max}} \sim 535$ нм. Дана лінія складається, як мінімум, з трьох смуг з $\lambda_{\text{max}} \sim 465$, ~ 500 та ~ 520 нм [85].

Як видно, спектр ФЛ ZnS:Cu – CBC, одержаного в присутності NaCl у якості плавня (Рисунок 3.7, крива 3), представляє собою широку смугу з максимумом у області 450 – 500 нм. Загально відомо, що смуга ФЛ ZnS:Cu в синьо-зеленій області є складною, і, як правило, представляє собою суперпозицію декількох ліній, обумовлених як домішкою міді, так і власними дефектами ZnS. Природа центрів люмінесценції, обумовлюючих синю і зелену смуги Cu в ZnS, достатньо детально досліджена в [79–86]. Показали [79–85], що центром, який відповідає за появу зеленої Cu лінії, є ізольований іон міді, котрий заміщує іон цинку в решітці ZnS. Встановлено, що симетрія цього центру не нижче симетрії регулярного вузла кубічної або гексагональної решітки ZnS, при цьому співактиватор до складу даного центру не входить. Блакитну смугу пов'язують з утворенням асоціатів типу близької донорно-акцепторної пари $\text{Cu}_i\text{--Cu}_{\text{Zn}}$ [79,82,84] чи пари $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{--Cu}_{\text{Zn}}$ [83, 84].

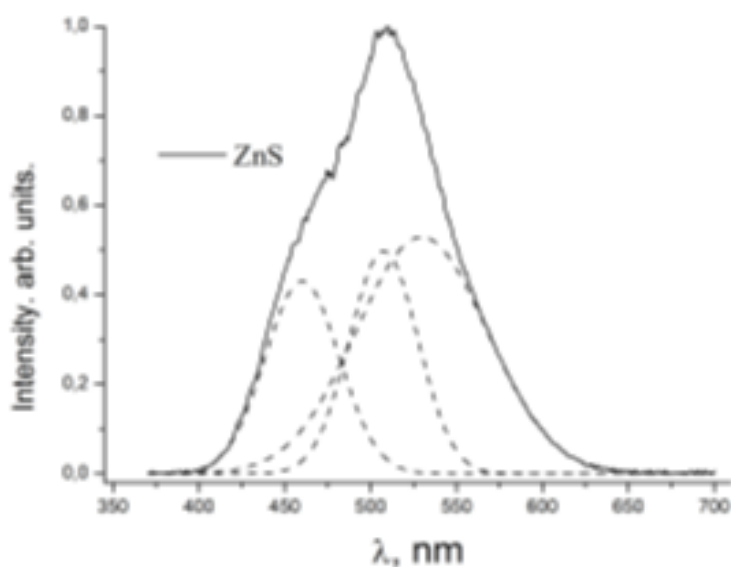


Рисунок 3.8 – Розклад спектру ФЛ ZnS – CBC.

Як видно з наведених даних, незалежно від використаного матеріалу плавня, в процесі синтезу відбулось легування ZnS міддю. Про це свідчить наявність характерних смуг ФЛ ($\lambda_{\max} \sim 465$, ~ 500 та ~ 535 нм), які обумовлені присутністю міді в ZnS, а також з даних рентгенівського мікроаналізу. Порівняльний аналіз спектрів ФЛ демонструє, що розчинність міді в ZnS та входження її до вузлів решітки (на місце атомів Zn) вищі у випадку проведення синтезу в присутності MgCl_2 в якості плавня.

Зразки ZnS : Cu були синтезовані методом СВС при температурах, що забезпечують процес взаємодії сірки і цинку [84], і легований в процесі вирощування. Співвідношення вихідних матеріалів складало Zn — 0.45 моль, S — 0.56 моль, CuCl — 0.006 моль. Подальший термічний відпал при 800°C відбувався у лабораторній кварцевій печі. Доступ до атмосфери порошку, що відпалювався обмежувався газовим затвором з гранульованого вугілля. Температурний режим відпалу контролювався термопарою, що була розташована у зоні відпалюваного матеріалу. Час відпалу складав 120 хв., час нагріву печі до температури відпалу t_h вар'ювалося від 15 до 240 мин. Час охолодження печі в усіх випадках був однаковим.

Спектри ФЛ вимірювалися на установці СДЛ-2. ФЛ збуджувалася випромінюванням ксенонової лампи ДКСШ-150 через монохроматор МДР-12, довжина хвилі $\lambda = 337$ нм. Регістрація спектрів ЕПР проводилася на радіоспектрометрі Varian-12, що працює в 3-сантиметровому діапазоні довжин хвиль з високочастотною модуляцією магнітного поля 100 кГц. Дослідження рентгенівської дифракції проводилися на рентгенівському дифрактометрі Philips X'Pert-MRD (випромінювання $\text{CuK}\alpha$, довжина хвилі $\lambda = 0.15418$ нм) у геометрії Бреґґа-Брентано [85].

На рисунку 3.9 представлені спектри ФЛ досліджуваних зразків при різноманітних часах нагрівання печі до температури відпалу. Як можна бачити на Рисунок 1 спектри ФЛ мають вид широкої смуги в синьо-зеленій області, положення максимуму якої (λ_{\max}) і ширина на половині висоти

максимуму (FWHM) залежать від t_h . Відповідні залежності представлені на Рисунок 1. Відмітимо, що точка 0 осі абсцис відповідає невідпаленому зразку.

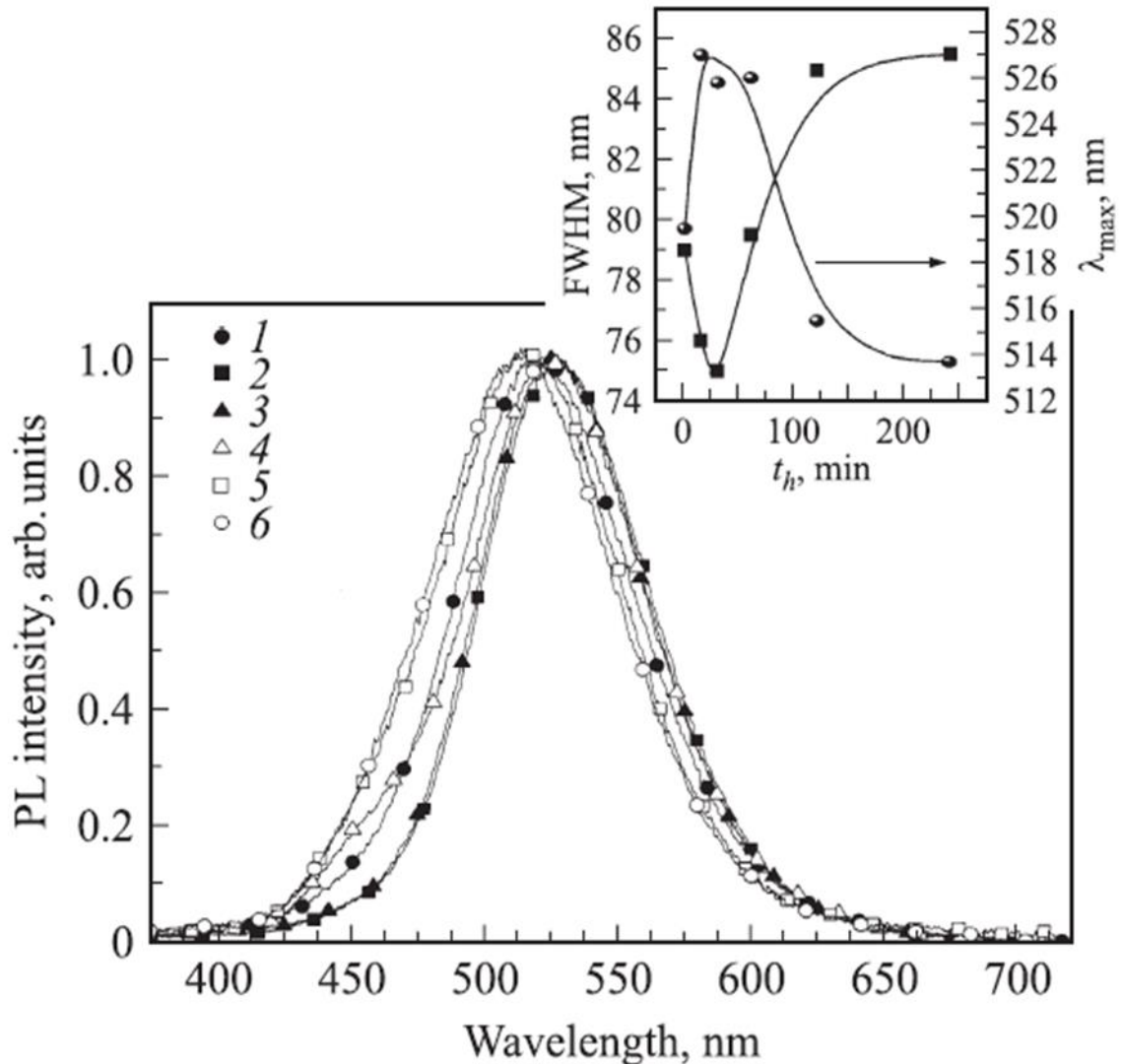


Рисунок 3.9 – Нормовані на максимум спектри фотолюмінесценції (PL) зразків ZnS:Cu, невідпаленого (1) ф відпалених (2-5) при температурі 800°C на протязі 120 хв. Час нагріву печі до температури відпалу, хв. : 2–15, 3– 30, 4– 60, 5– 120, 6– 240. На вставці – залежності довжини хвилі максимуму λ_{max} та ширини смуги FWHM від часу нагрівання печі до температури відпалу (точка 0 на осі абсцис відповідають невідпаленому зразку).

Як можна бачити з рисунку, положення максимуму з ростом t_h зсувається з початку у довгохвильовий бік, а потім у короткохвильову. Ширина FWHM при цьому спочатку зменшується, а потім зростає. Така поведінка спектральних характеристик спостерігаємої смуги пзначає, що вона не є елементарною [85].

Зменшення ширини при одночасному зміщенні максимуму в довгохвильову область може свідчати про зменшення вкладу центрів свічення, що обумовлюють смугу в синій і зеленій області спектру, а подальший рост при зсуві максимуму в короткохвильовий бік – об збільшенні їх вкладу. Слід видзначити, що на сьогоднішній час природа, центрів люмінесценції, що обумовлюють синю і зелену смуги Cu в ZnS, добре вивчена. В багатьох роботах показано, що центри, що відповідають за наявність смуги G-Cu, то є фони міді, що замістили іони цинку в ґратці ZnS. Також в таких роботах запропановано, що симетрія такого центру не буде нижча за центр симетрії регулярного вузла кубічної або гексоганальної ґратки ZnS; відповідно, співактиватор до складу центру не входе. В-смугу, зазвичай, пов'язують [79, 86, 87] з утворенням асоціатів типу близької донорпно-акцепторної пари $Cu_i - Cu_{Zn}$ або или $Cu_{Zn} - Cu_{Zn}$ [87, 3].

На Рисунок3.10, предсталенний спектр ЕПР досліджуємих зразків. Чітко виражена шестірка смуг є характерної для парамагнітних центрів Mn^{2+} (Mn_{Zn} в невпорядкованих системах з малою концентрацією марганцу). Спостерігаємий спектр описується наступними параметрами: фактор спектроскопічного розщеплення $g = 2.0026$, константа надтонкої взаємодії $A=6.69$ мТл, напівширина смуг 0.12-0.13 мТл. Отримані у роботі параметри характерни для іонів Mn_{2+} у кубічної модифікації сульфїду цинку 14а. Слід відзначити, що домішки марганцю в люмінофор ZnS:Cu спеціально не вводилася. Їмовірно, вона є додадковою домішкою вихидних помпонент Zn або CuCl, що використовувалися під час синтезу [85].

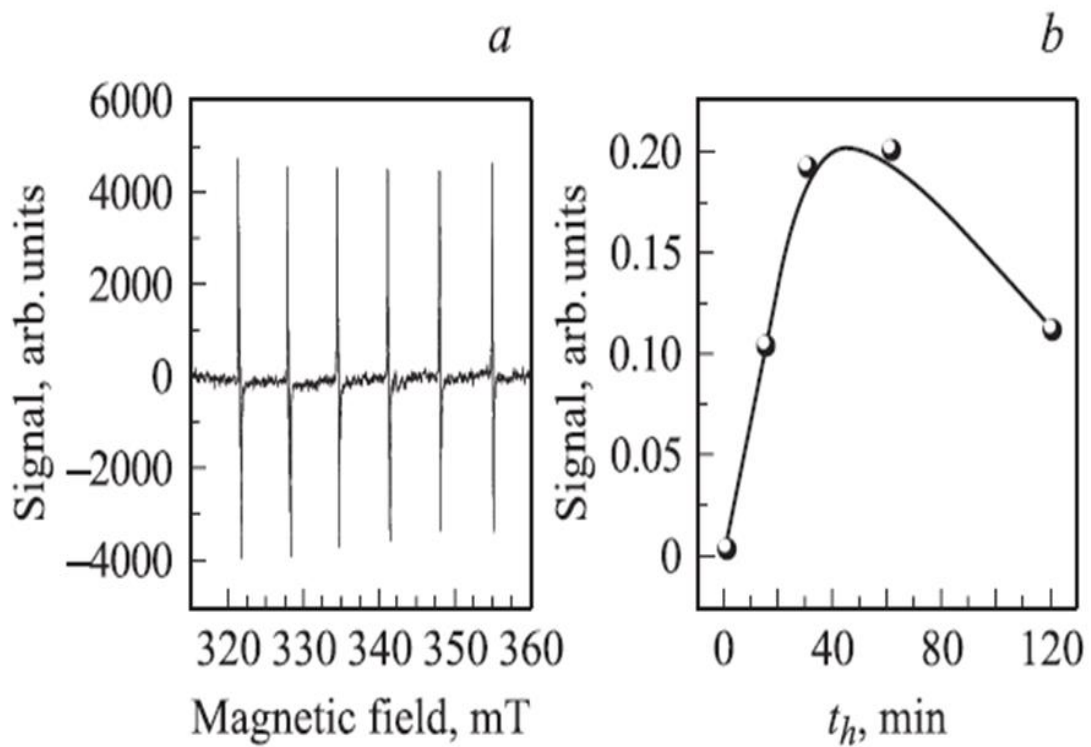


Рисунок 3.10– Спектр ЕПР іонів Mn^{2+} в зразках $ZnS:Mn$ а) і залежність інтенсивності сигналу ЕПР іонів Mn^{2+} від часу нагріву печі до температури відпалу б). б: точка 0 на осі абсцис відповідає невідпаленому зразку.

Загальний вид спектру ЕПР не змінюється в результаті відпалу і не залежала від t_h . Виявилось, однак, що інтенсивність сигналу ЕПР, яка визначалася за різницею амплітуд в максимумі і мінімумі диференційного спектру, істотно збільшується при відпалі: при всіх використаних часах нагріву печі інтенсивність сигналу ЕПР після відпалу була істотно більша, ніж у вихідному зразку (рисунок 3.10, б). Окрім того, інтенсивність цього сигналу, тобто концентрація іонів Mn_{2+} , залежала від t_h (рисунок 3.10, б). Зі збільшенням t_h концентрація іонів спочатку збільшувалася, а потім почала зменшуватися. Максимальна концентрація іонів Mn_{2+} у люмінофорі спостерігалася для тих самих t_h , для яких спостерігалася

максимальний вклад в спектри ФЛ центрів CuZn, що обумовлюють зелену смугу [85].

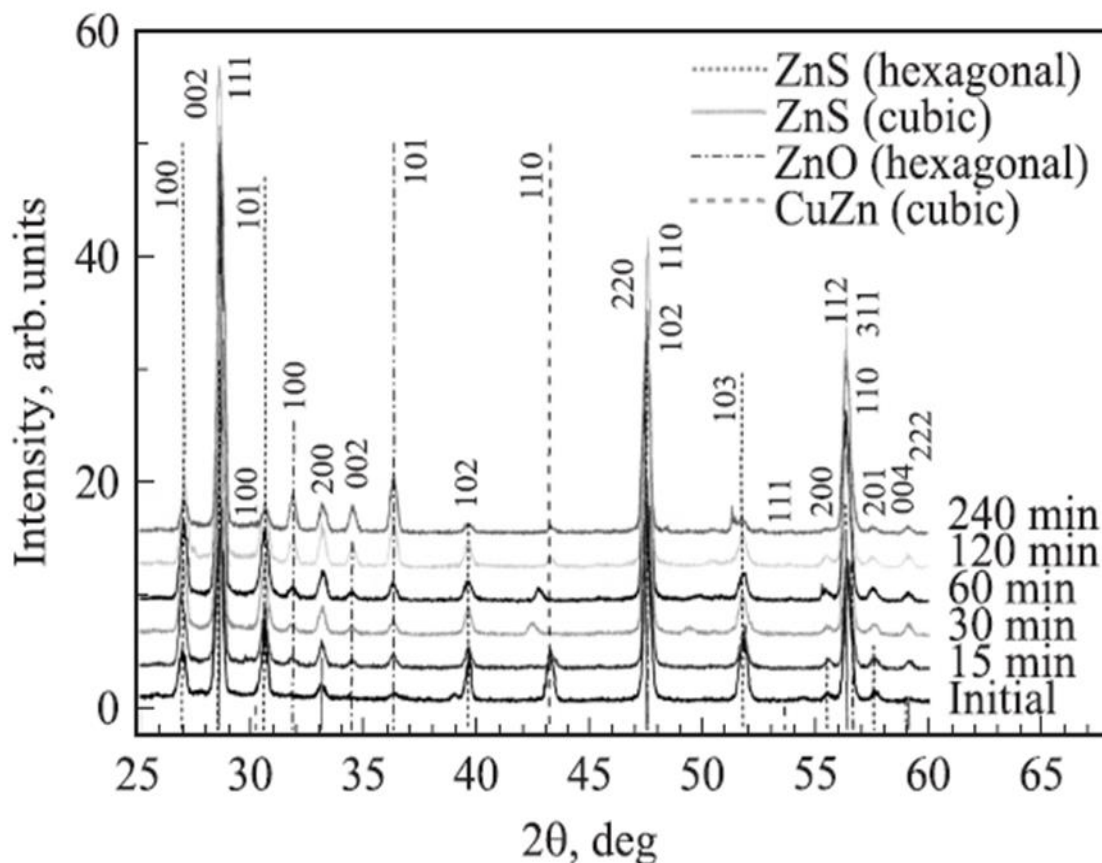


Рисунок 3.11 Спектри рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS:Cu до і після відпалу при T 800°C для часу нагріву печі до температури відпалу в інтервалі від 15 до 240 хв.д

Аналіз представлених результатів по ФЛ та ЕПР вказує на суттєві зміни в системі локальних центрів порошкоподібного ZnS:Cu при зміні швидкості нагрівання до температури відпалу 800° С. Для з'ясування цих причин проводилися дослідження фазового складу порошкоподібного ZnS:Cu за допомогою методу рентгенівської дифракції. Результати цих досліджень приведені на рисунок 3.11

Як можна бачити з рисунок 3.11, вихідний порошок складається з кубічної (цинкова обманка) і гексагональної (вюрцит) фаз ZnS. Сильний

рефлекс (111) від кубічної фази ZnS свідчить про те, що вона є домінуючою в подібних зразках [85].

Окрім того, в вихідному порошку присутня невелика кількість гексагональної фази ZnO, а також сполуки CuZn з кубічною граткою (пік при куті $2\theta \approx 43^\circ$). Утворення сплаву CuZn може бути обумовлене порушенням стехіометрії ZnS у процесі синтезу і появою залишкового Zn, а також розкладення CuCl, що призводить до утворенню залишкової міді.

Відпал призводить до змін у фазовому складі порошку, причому ці зміни залежать від часу нагрівання зразків до температури відпалу. На рисунок 3.12, представлено відношення інтенсивності рефлексу (100) гексогональної фази до інтенсивності рефлексу (200) кубічної фази ZnS. Як можна бачити з рисунку, з ростом t_h це відношення зменшується, що свідчить про зменшення долі гексогональної фази в зернах ZnS:Cu.

З ростом t_h спостерігається також повільне збільшення інтенсивності рефлексів від фази ZnO. Це можна бачити з Рисунок 3.12. с, де приведені залежності відношень інтенсивності рефлексу (101) ZnO до інтенсивностей рефлексу (100) гексагональної фази і рефлексу (200) кубічної фази ZnS від величини t_h . Як видно, при малих t_h зростання вкладу ZnO несуттєвий, а при зростанні t_h процес окислення стає більш інтенсивним [85].

Окрім описаних фазових перетворень, при відпалі відбуваються також структурні перетворення CuZn. З ростом t_h положення піку, пов'язаного з фазою CuZn зсувається спочатку у бік менших кутів (при $t_h = 15$ та 30 хв), а потім – у протилежний (рисунок 3.12, d). При цьому його інтенсивність повільно зменшується. Зсув піку обумовлений, змінами складу сплаву CuZn. При цьому зсув у бік менших кутів відповідає зменшенню вмісту Cu. Такий зсув при одночасному зменшенні інтенсивності піку свідчить про дифузію міді в об'єм мікрочастин. Це означає, що після синтезу атоми міді розподілені в об'ємі мікрочастин неоднорідно. Відмітим, що в нашому випадку не спостерігалася фаза CuS, яка, як думають, має приймати участь у процесі легування міддю ZnS [85].

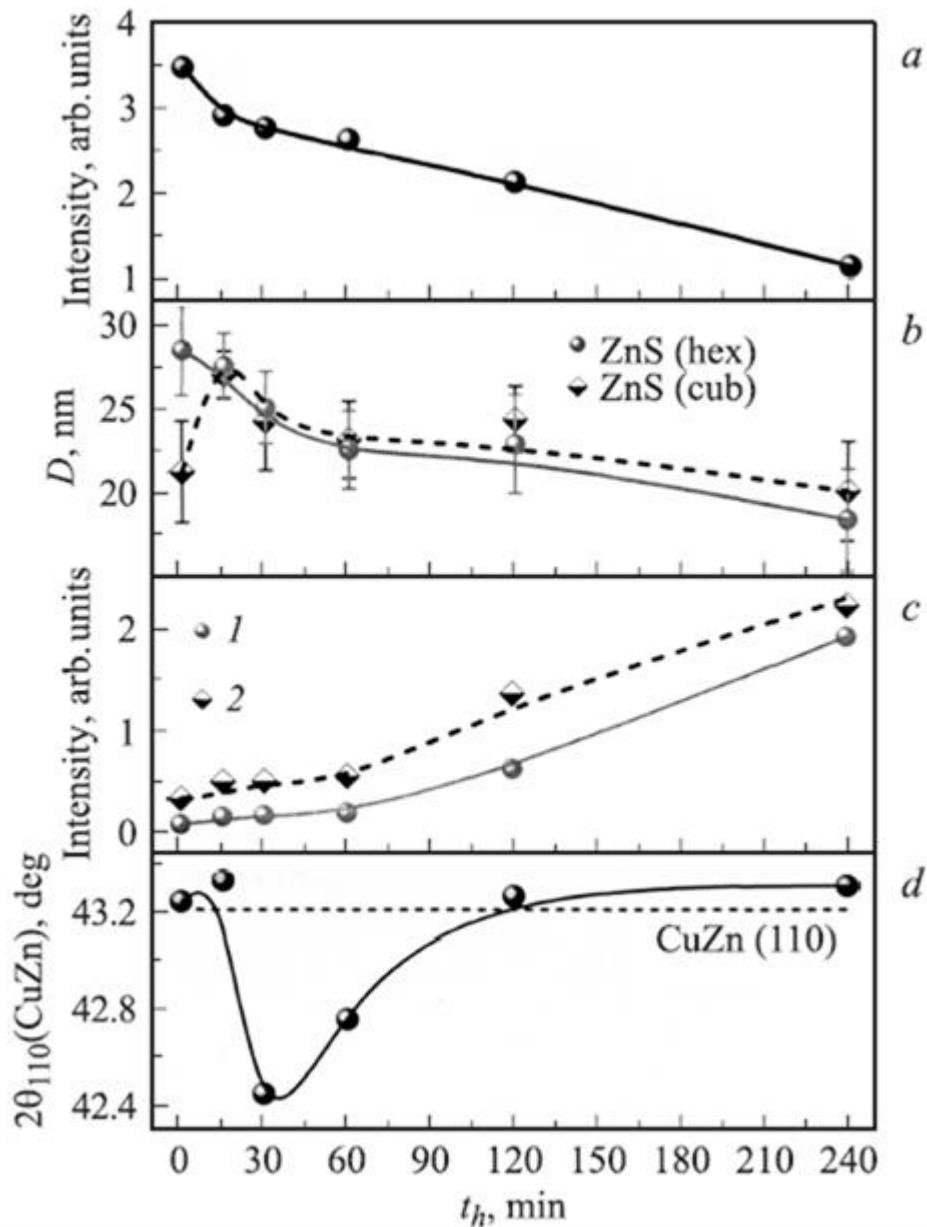


Рисунок 3.12 – Залежності от t_h відношення інтенсивності рефлексу (100) гексагональної фази ZnS(hex) к інтенсивності (200) рефлексу кубічної ZnS (cub) (a), розміру областей когерентного розсіяння ZnS (hex) і ZnS (cub) (b), відношення інтенсивностей рефлексу (101) ZnO до інтенсивностей рефлексів (100) гексагональної фази ZnS (hex) і (200) кубічної фази ZnS (cub) (c, 1 і 2 відповідно), положення піку (110) дифракційної кривої сплаву CuZn $2\theta_{110}$ (CuZn) (d).

Зсув піку, обумовленого CuZn , в бік більших кутів відповідає зменшенню вмісту Zn в сплаві. Це можна пов'язати з окисненням Zn , що узгоджується зі збільшенням вмісту у порошку фази ZnO (Рисунок 3/12, с). Цей процес також повинен призводити до зменшення інтенсивності піку CuZn .

Зміна фазового складу порошкоподібного ZnS при збільшенні часу нагрівання призводить до зміни розміру області когерентного розсіювання (D) кубічної і гексагональної фаз. Залежність величини D , що оцінюється за формулою Шеррера, від часу нагрівання печі до температури відпалу для обох фаз приведена на Рисунок 3.12, б. Як можна бачити з рисунку, d з ростом t_h для кубічної фази спочатку росте, а потім зменшується.

У той самий час для гексагональної фази D безперервно зменшується. Вочевидь, що до змін величини D може призводити, як перетворення гексагональної фази у кубічну, так і окиснення ZnS . При цьому характер залежності D (t_h буде визначатися вкладом цих двох процесів). Тому збільшення D для кубічної фази, що спостерігається при малих t_h , коли роль окиснення не дуже значна, логічно пов'язати з перетворенням гексогональної фази у кубічну, у той час як зменшення D ростом t_h з домінуючим вкладом процесу окиснення. Вочевидь, що у гексогональній фазі обидва ці процеси повинні призводити до зменшення величини D , що спостерігається на досліді.

ВИСНОВКИ ДО 3 РОЗДІЛУ

1. Предсталена детальна схема основної робочої установки, на якій досліджувалися зразки представлі у роботі.
2. Дан оглядовий опис обладнання для додаткового дослідження зразків представлених у роботі, зокрема дослідження ФЛ і ЕПР.
3. Описані типи зразків, що досліджувалися і особливості і методологія їх створення.
4. Приведені результати досліджень фотолюмінесценції, рентгенівських спектрів і ЕПР основних типів зразків. Також преставлені фото ЕМ основного порошку, що досліджувався.
5. Встановлено, що після синтезу у порошці присутня кубічна і гексогональні фази ZnS , а також ZnO и CuZn .
6. Запрована модель, пояснююча, чому спостерігаються зміни в спектрах люмінесценції і електронного парамагнітного резонансу протіканням процесів дифузії домішок Cu і Mn в об'єм мікрокристалів, конкретно з фази CuZn , а також їх акумуляцією на протяжних дефектах.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Дана робота присвячена актуальній проблемі створення нових люмінофорних сполук на основі напівпровідникових матеріалів для використання їх у електронних приладах нового покоління.

Такі дослідження мають велике фундаментальне значення, оскільки вони дозволяють більш глибоко зрозуміти зв'язок між властивостями одержаного матеріалу з умовами його синтезу.

Цинк-сульфідні люмінофори у вигляді високодисперсних порошків в теперішній час широко застосовуються в якості активного елементу паст, які використовуються при створенні електролюмінесцентних екранів. Одержання електролюмінофорів на основі ZnS легованого Cu або Mn з технологічної точки зору є досить складним завданням. Враховуючи, що метод високотемпературного синтезу, що само поширюється, є низьковитратною технологією при одержанні матеріалів, використання цього методу може дозволити здешевити одержуваний матеріал.

Як відомо, додавання при синтезі в шихту люмінофору плавнів дозволяє змінити температуру синтезу та концентрацію легуючої домішки в одержуваному люмінофорі. В зв'язку з цим, представляє значний інтерес дослідження можливості реалізації умов керованого росту кристалітів по їх розміру, стехіометричного складу, концентрації введеної домішки і т.д. в процесі синтезу ZnS, одержаного методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється, з використанням в якості плавня матеріалів з іонним зв'язком. Технологічні можливості цього методу дуже широкі і дозволяють легувати матеріал різноманітними елементами та з'єднаннями в процесі самого синтезу.

Також у роботі була спроба з'ясування впливу введених в шихту в якості плавня NaCl та MgCl₂ або MnCl₂ та Mn(NO₃)₂ на структурні та

люмінесцентні характеристики ZnS:Cu та ZnS:Mn одержаного методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється.

Основні висновки по роботі:

1. В роботі встановлено зв'язок початкових умов СВС з оптичними властивостями отриманих зразків.
2. Продемонстровано результат введення в склад порошків ZnS певних домішок, різними способами і в різній пропорції.
3. Досліджено спекти ФЛ та рентгенівської дифракції, а також ЕПР отриманих зразків.
4. Проведено відпал зразків ZnS:Cu, та вплив такого відпалу на структурні і, відповідно, люмінесцентні перетворення у зразках.
5. Запропоновані можливі пояснення змін в спектрі ФЛ та в ЕПРі внаслідок відпалів з точки зору утворення нових дефектів, та усунення тих, що були.
6. Продемонстровано, що варіації швидкості нагрівання матеріалу до температури відпалу призводить до немонотонної зміни спектрального положення і ширини на напів висоті смуги фотолюмінесценції в сине-зеленої області спектру, а також концентрації парамагнітних центрів Mn^{2+} .

На основі результатів отриманих в роботі можна сформулювати наступні напрямки подальших досліджень порошків ZnS отриманих методом СВС:

1. Вивчення різних умов протікання високотемпературного саморозповсюджуючого синтезу, та їх вплив на характеристики отриманих зразків.
2. Дослідження впливу додавання різних пропорцій домішкових сполук на ФЛ властивості ZnS, зокрема міді, марганцю або срібла.

3. Більш детальний аналіз впливу висотемпературних відпалів на порошки ZnS легованих різноманітними домішками, конкретно на їх фотолюмінесценцію.
4. Розгорнуте дослідження структурних змін ZnS легованих різноманітними домішками при додатковій обробці.

В роботі запропонована модель, що пояснює зміни, що спостерігаються у спектрах люмінесценції і електронного парамагнітного резонансу протіканням процесів легування мікрокристалів міддю і марганцем, а також акумуляцією цих домішок на протяжних дефектах.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Медведева З.С. Физико—химические свойства полупроводниковых веществ / З.С. Медведева, О. Н. Калашник, А. Я.Калашников, О. Б. Яценко. М.: Наука, 1979. 340 с.
2. Smith P. L. The high—pressure structures of zinc sulphide and zinc selenide / P. L. Smith, J.E. Martin // Phys. Lett. 1965. Vol. 19, № 7. P.541–543.
3. С.В. Козицький, Ю.Ю Бачеріков Дослідження фізичних властивостей сульфіду цинку, отриманого методом високотемпературного синтезу що самопоширюється // Одеса «Астропринт», 2016.
4. Морозова Н. К. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. М.: Наука, 1987. 200 с.
5. Daweritz L. Relative stability of zinc—blend and wurtzite structure in A' Вб compaunds / L. Daweritz. Krist. Und Techn. 1971. 6, N 1. S.101–107
6. Таусон В. Л. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка / В. Л. Таусон, Л. В. Чернышов. Новосибирск:— Наука, 1981. 167 с
7. Ebina A. Crystal structure and stacking disorder of zns single grown from the melt / A. Ebina T. Takahashi // J. Appl. Phys. 1967. 38, N 8. P.3079–3086
8. Majumdar A. J. P—T dependence of the sphalerite—wurtzite inversion in zns / A. J. Majumdar, R. Roy // Amer. Miner. 1965. 50, N7–8. P.1121–1125.
9. Зубрицкий В. В. Фокусировка фононов в кристаллах CdSe, ZnS, ZnO / В.В. Зубрицкий // ЖТФ. 1997. Т.67, №6. С. 59
10. Некрасов Б. В. Курс общей химии / Б. В. Некрасов. М.: Госхимиздат, 1952. 976 с

11. Birman J. L. Electronic Energy Bands in ZnS: Potential in zincblende and Wurtzite / J. L. Birman // Phys. Rev. 1958. Vol. 109, № 3. P.810–817.
12. Фок М. В. Ширина запрещенной полосы и эффективный заряд иона в кристаллической решетке ZnS / М.В. Фок. ФТТ. 1963. Т. 5, № 6. С. 1489-1495.
13. Логинов Ю. Ю. Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках A_2B_6 / Ю. Ю. Логинов, П. Д. Браун, К. Дьюроуз. М.: Логос, 2003. 302 с
14. Бачериков Ю. Ю. Тепловые метаморфозы происходящие с ZnS в процессе его легирования CuCl / Ю. Ю. Бачериков, И. С. Головина, Н. В. Кищук // ФТТ.–2006.–Т. 48, №10.–С.1766–1770.
15. Козицкий С. В. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / С. В. Козицкий, В. П. Писарский, Д. Д. Полищук, Н. С. Чаус и др. // Изв.АН СССР. Неорганич. материалы. 1990. 26,№12. С.2472–2476.
16. 15. Kreger F. A. The Origin of the Fluorescence in Self—Activated ZnS, CdS, and ZnO / F. A. Kreger, H. J. Vink // J. Chem. Phys. 1954. V. 22, №2. P.250–254.
17. 16. Бачериков Ю. Ю. Влияние импульсного магнитного поля на люминесценцию легированного CuCl, In и MnS сульфида цинк / Ю. Ю. Бачериков, Н. В. Кищук, Т. Е. Константинова, А. С. Дорошкевич // ЖПС. 2007. Т. 74, № 3.–С.367–372.
18. Бачериков Ю. Ю. Некоторые особенности диффузии Ga в порошках ZnS / Ю. Ю. Бачериков, И. П. Ворона, С. В. Оптасюк, В. Е. Родионов, А. А. Стадник // ФТП. 2004. Т. 38, № 9. С.1025–1029.
19. Георгобиани А. Н. Физика соединений A_2B_6 / А. Н. Георгобиани, М. К. Шейкман.—М.: Наука, 1986.—320 с.
20. Авен М. Физика и химия соединений A_2B_6 / М. Авен, Д. С. Пренер; пер с англ., под ред. С. А. Медведева.—М.: Мир, 1970.—624 с.

21. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич—. М.: Высш. школа, 1982. 376 с.
22. Klasens H. A. On the Nature of Fluorescent Centers and Traps in Zinc Sulfide / H. A. Klasens // J. Electrochem. Soc.—1953.—V. 100, № 2.—P.72–80.
23. Lambe J. Model for Luminescence and photoconductivity in the Sulfides / J. Lambe, C. Klick // Phys. Rev.—1955.—V. 98, № 4.—P.909–914.
24. Prener J. S. Self—Activation and Self—Coactivation in Zinc Sulfide Phosphors / J. S. Prener, F. E. Williams // J. Chem. Phys. 1956. V. 25, №2 P.361–366.
25. Козицкий С. В. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / С. В. Козицкий, В. П. Писарский, Д. Д. Полищук, И. С. Чаус і ін. // Изв.АН СССР. Неорган, материалы. 1990. 26,N12. С.2472–2476.
26. Козицкий С. В. Волновые функции и спектр экситонов в слоистых кристаллах / С. В. Козицкий // Укр.физ.журнал.—1980.—25,N7.—С.1202— 1207.
27. Baldereschi A. Anisotropy of excitons in semiconductors / A. Baldereschi, M.G. Diaz // Nuovo Cim. 1970. B68, N2. P.217–229.
28. Faulkner R. A. Higher donor exciton states for prolate—spheroid conduction band / R. A. Faulkner // Phys.Rev.—1969.—184, N3.—P.713–721.
29. Давыдов А. С. Теория твердого тела / А. С. Давыдов. М: Наука, 1976. 639 с.
30. Gerlach B. Wannier excitons in layer semiconductors / B. Gerlach, J. Pollman // Nuovo Cim.—1977.—32B, N2.—P.423—432.
31. Kohn W. Theory of donor states in silicon / W. Kohn, J. M Luttinger // Phys. Rev. 1955. 98, N4. P.915–922.
32. Адамян В. М. Спектр екситонів в шаруватих напівпровідниках / В. М. Адамян, С. В. Козицький, А. В. Пундик // Укр. фізичн. журнал.—1976.—21, N10.—С. 1701–1709.

33. Козицький С. В. Екситонно—домішкові комплекси в сильно анізотропних кристалах / С. В. Козицький // Укр.фізичн.журнал.—1977.—22, N8.—С.1302—1305.
34. Козицкий С. В. Люминесценция поликристаллического ZnS, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. В. Козицкий // Журнал прикладной спектроскопии.—1995.—63, N1.—С.128—131.
35. Морозова Н. К. Сульфид цинка получение и оптические свойства. / Н. К. Морозова, В.А. Кузнецов. М.: Наука, 1987. 200 с.
36. Рашба Э. И. Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба, М. Д.Стерджа. М.: Наука, 1985. 286 с.
37. Георгобиани А. Н. Физика соединений A_2B_6 . / Под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейкмана // М.: Наука, 1986. — 320 с.
38. Георгобиани А. Н. Инфракрасная фотолюминесценция сульфида цинка / А. Н. Георгобиани, Л. С. Лепнев, Е. И. Панасюк, В. Ф. Туницкая // Труды ФИАН. 1987. Т. 182. С3-68.
39. Bacherikov Yu. Yu. Effect of annealing mode on ZnS—Cu,C1n properties / Yu. Yu. Bacherikov, I. S. Golovina, N. V. Kitsyuk, M. A. Muhl'o, V. E. Rodionov, A. A. Stadnik // Functional Materials. — 2004. — V.11, №2. — P.343— 346.
40. Авен М. Физика и химия соединений A_2B_6 / М. Авен, Д. С. Пренер; пер с англ., под ред. С. А. Медведева.—М.: Мир, 1970.—624 с.
41. Бутхузи Т. В. Люминесценция монокристаллических слоев окиси цинка n— и p—типа проводимости / Т. В. Бутхузи, А. Н. Георгобиани, Е. Зада— Улы, Б. Т. Эльтазаров, Т. Г. Хулордава // Труды ФИАН. — 1987. — том.182. — С.140-187
42. Туницкая В. Ф. Температурные свойства индивидуальных голубых полос самоактивированного сульфида цинка и природа соответствующих центров излучения / В. Ф. Туницкая, Т. Ф.

- Филина, Е. И. Панасюк, З. П. Илюхина // ЖПС.—1971.—Т.14, Вып. 2.—С.239—245.
43. Лепнев Л. С. Мелкие уровни захвата монокристаллов самоактивированного сульфида цинка и особенности их заполнения / Л. С. Лепнев, Е. И. Панасюк В. Ф. Туницкая // Тр. ФИАН СССР. — М.: Наука, 1983. — Т. 138. — С.135—156.
 44. Гурвич А. М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров / А. М. Гурвич—. М.: Высш. школа, 1982. 376 с.
 45. Зельдович Я. Б. Горение—нелинейная температурная волна в веществе, выделяющем тепло. / Я. Б. Зельдович // Нелинейные волны. Распространение и взаимодействие. М.: Наука, 1961.—С.30 —41.
 46. Зельдович Я. Б. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблат, В. Б. Либрович, Г. М. Махвидадзе. — М. : Наука, 1950.—478 с.
 47. Струнина А. Г. Влияние тепловых факторов на закономерности неустойчивого горения безгазовых систем / А. Г. Струнина, А. В. Дворянкин // ДАН СССР.—1981. —260,N5.—С.1155—1155.
 48. Струнина А. Г. Горение модельных малогазовых систем / А. Г. Струнина, Л. К. Демидова, Э. А. Бутакова, В. В. Барзыкин // Физ. гор.и взрыва. 1991. —27,N4. С.30—34.
 49. Margolis S. V. New modes of quasi—periodic combustion near a degenerate Hopf bifurcation point / S. V. Margolis, B. J. Matkovsky // J. Appl. Math—1988 —4S, N4. P.828—555.
 50. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А. Г. Мержанов // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. С.6—45.
 51. Rise R. W. Assessment of the practical use self—propagating synthesis and related reaction—processing dense ceramics / R. W. Rise // Amer. Cer. Sci. Bull. 1985.—67, N9.—P. 150b—1521.

52. Yi H. C. Review self—propagating high—temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder—compacted materials / H. C. Yi, J. J. Moore // J. Materials Science. 1990. 25, N9. P.11 59 —11 68.
53. Munir Z. A. Synthesis of High Temperature Materials by Self—Propagating Combustion Methods / Z. A. Munir // Amer. Ceram. Soc. Bull. —1988. 67, N2.—P.342–349.
54. Мержанов А. Г. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике / А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов // Успехи физ.наук—. 1957.151, N4. С.553— 593.
55. Munir Z. A. Self—propagating exothermal reactions: the synthesis of high— temperature materials by combustion/ Z. A. Munir, U. Anselini—Namburini // Mater. Sci. Reports. 1993. 3, N7–8. P.277–365
56. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок / А. Г. Мержанов // ИСМА Н СССР Препринт. —Черноголовка, 1959.—27 с.
57. Патент UA 12086 СЗОВ 29/48 Спосіб отримання полікристалів на основі сульфїду цинка / А. Н. Золотко, С. В. Козицький , В. П. Писарський, Д.Д. Поліщук—.25/12/96. Бюл.№4.
58. Гордон Д. А. Характеристики горения металлических частиц / Д. А. Гордон // Исследование горения ракетных двигателей на твердом топливе. Под ред. М. Хаммерфильда: пер.с англ. —М.: Иностран. Литерат., 1963. С.181 —1 85.
59. Деревяга М. Е. Исследование воспламенения и горения алюминия и цинка в воздухе / М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесин, Э. А. Федорин // Физ.горен.и взрыва. 1977. 13, N6. С.552–557.
60. Золотко А. Н. Кинетика высокотемпературного реагирования смесевых газофицирующихся систем на примере шихты Zn—S / А. Н. Золотко, А. Н. Захария, В. Н. Максименюк, В. П. Писарский, Д. Д. Полищук // Физика аэродисперсных систем. 1986. Вып. 32. С.65–69.

61. Козицкий С. С. О механизме переноса конденсированных продуктов сгорания на поверхность горячей частицы магния / С. С. Козицкий, А. В. Флорко, А. Н. Золотко, В. В. Головкин // Физ.гор. и взрыва.—1983. 19, №6. С.24–29.
62. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг. М.: Наука, 1974. S46с.
63. Козицкий С. В. Исследования пространственного распределения конденсированных продуктов сгорания конгломератов магния / С. В. Козицкий, А. Н. Писаренко // Физ.аэродисперсных систем. —1969.—Вып.32.—С.93–97.
64. Флорко А. В. Исследование горения одиночных частиц магния при пониженных давлениях / А. В. Флорко, С. В. Козицкий, А. Н. Писаренко, М. Г. Мацко. —Физ.гор. и взрыва. 1986. 22, №2. С.35–40.
65. Флорко А. В. Особенности спектрального состава излучения диффузионного факела на парах Zn / А. В. Флорко, С. В. Юнг, С. В. Киро // III Всесоюз. школа—семинар по макрокинетике, химической и магнитной газодинамике.—1990. С.79–81.
66. Козицкий С. В. О механизме ионизации в области горячей частицы магния / С. В. Козицкий, В. Г. Скогарев, А. В. Флорко // Тез.докл. VII семинара по электрофизике горения.—Караганда, 1954.—С.18–20.
67. Белинский Н. И. Скоростной спектральный прибор для исследования излучательных характеристик дисперсных продуктов сгорания/ Н. И. Белинский, С. В. Козицкий, А. В. Флорко // Физика аэродисперсных систем. —1985. Вып. 28. С.88–92.
68. Золотко А. Н. Импульсный метод исследования электрических характеристик плазмы с конденсированной дисперсной фазой / А. Н. Золотко, С. В. Козицкий, А. В. Флорко // Физика аэродисперсных систем.—1954.—Вып.26. С.79–83.

69. Головки В. В. Электрическое поле горячей одиночной частицы магния/ В. В. Головки, С. В. Козицкий, А. В. Флорко // Физ.горения и взрыва. 1985.–21,N4.–С.27–32.
70. Козицкий С. В. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / С. В. Козицкий, В. П. Писарский, Д. Д. Полищук, И. С. Чаус, Н. М. Компаниченко, В. Г. Андрейченко // Изв. АН СССР. Нсрган, матсриалы.–1990.–26,N12.–С.2472–2476
71. А.С. 1616203 СССР: МКИ. С 01 G9/0S Способ получения поликристаллов на основе сульфида цинка / В. П. Писарский, С. В. Козицкий, Д. Д. Полищук, А. Н. Золотко, 1991 .
72. Морозова Н. К. Сульфид цинка: Получение и оптические свойства/ Н. К. Морозова, В. А. Кузнецов. М.: Наука, 1957. 199 с
73. Козицкий С. В. Получение методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сульфида цинка и исследование его свойств / С. В. Козицкий, В. П. Писарский, Д. Д. Полищук, А. Н. Золотко, С. В. Зубрицкий, С. Ю. Тризна, О. О. Уланова, С. И. Черкес // Технолология и конструирование в электронной аппаратуре. 1995. N4. С.43–51.
74. М.Ф. Буланий., О.В. Коваленко, С.О. Омельченко, А.Р. Омельчук., О.С. Морозов, *Фізика і хімія твердого тіла*. **12**, No3, 573 (2011).
75. М.Ф. Буланий, А.А. Горбань, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев, *Изв. Вузов. Физика*. **45**, No12, 66 (2002).
76. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко, *Оптические свойства полупроводников* (Киев: Наук. думка: 1987)
77. А.Н. Георгобиани, А.Н. Грузинцев, Т.В. Волков, Сю Сю Юнь, Зидонг Лоу, *Неорг. материалы*, **14**, No8, 932 (1998).
78. M. Aven and J. S. Preper *Physics and Chemistry of II – VI Compounds—* Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1967—835 p.

79. N. K. Morozova, I. A. Karetnikov, K. V. Golub, N.D. Danilevich, V. M. Lisitsyn, V. I. Oleshko The effect of oxygen on the ZnS electronic energy-band structure // *Semiconductors*. 2005. Vol. 39. №. 5—. P. 485-492.
80. M.M. Sychev, E.V. Komarov, L.V. Grigor'ev, S.V. Myakin, I.V. Vasil'eva, A.I. Kuznetsov, and V.P. Usacheva Gamma and electron beam modification of zinc-sulfide phosphors // *Semiconductors*.—2006.—Vol. 40.—P. 1016.
81. N.K. Morozova, D.A. Mideros, V.G. Galstian, E.M. Gavrischuk Specific features of luminescence spectra of ZnS:O and ZnS:Cu(O) crystals in the context of the band anticrossing theory // *J. Semiconductors*.—2008.—Vol. 42.—P. 1023–1029.
82. Broser, H. J. Schulz A comparative study of infrared luminescence and some other optical and electrical properties of ZnS:Cu single crystals // *J. Electrochem.*.—1961.—Vol. 108.—P. 545–548.
83. A.N. Georgobiani, R.G. Maev, Yu. V. Ozerov Investigation of deep centres of chlorine-doped zinc sulfide crystals // *Phys. status solidi (a)*.—1976.—Vol. 38.—P. 77–82.
84. Yu. Yu. Bacherikov, A. G. Zhuk, R. V. Kurichka, O. B. Okhrimenko, A. V. Gilchuk, O. V. Shcherbyna, M. V. Herkalyuk Luminescent properties of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS:Cu,Mg / // [Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics](#). - 2017. - Vol. 20, № 2. - C. 191-194.
85. K. Urabe, Sh. Shionoya, A. Suzuki Polarization of the Blue-Copper Luminescence in ZnS Crystals // *J. Phys. Soc. Jpn.*.—1968.—Vol. 25.—P. 1611–1917.
86. N. Riehl, R. Sizmann, in: H.P. Kallmann, G.M. Spruch (Eds.) *Luminescence of Organic and Inorganic Materials*—Wiley, New York, London, 1962.—P. 344-354.

87. Hua Qu, Lixin Cao, Ge Su, Wei Liu, Yuanguang Sun, Bohua Dong. ZnS:Ag luminescent nanoparticles synthesized with different molar ratio of S/Zn. Adv. Mater. Res. 2009. 79-82. P. 589–592. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.589>.